



Universidad
Carlos III de Madrid

TESIS DOCTORAL

Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades.

**Autora:
Paula Alvaredo Olmos**

**Directora:
Elena Gordo Odériz**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química
Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba**

Leganés, Noviembre 2012

TESIS DOCTORAL

Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades.

Autora: Paula Alvaredo Olmos

Directora: Elena Gordo Odériz

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: José Manuel Torralba Castelló

Secretario: José Ygnacio Pastor caño

Vocal: José García

Calificación:

Leganés, 29 de Noviembre de 2012

Agradecimientos.

En primer lugar me gustaría agradecer al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid que me haya abierto sus puertas para la realización de esta tesis doctoral.

También me gustaría dar las gracias al departamento de Ingeniería de Materiales y Metalurgia de la Universidad Católica de Lovaina (KUL) y a Omer van der Biest por acogerme en dos ocasiones. En especial a Kim Vanmeensel por haberme brindado su amistad desde el primer momento.

Gracias a Daniele Mari y a todo su equipo por acogerme en la Escuela Politécnica Federal de Lausanne (EPFL), pero sobretodo gracias por tu amabilidad y tus consejos Daniele.

Gracias a Pere Bruna y Daniel Crespo del departamento de Física aplicada de la Universidad Politécnica de Cataluña por ir más allá de la realización de las medidas de espectroscopía Mössbauer.

Tras estos cinco años de trabajo me doy cuenta de que ha sido mucha gente la que ha estado a mi lado y estoy agradecida a todos los que me habéis acompañado y ayudado. Pero mi mayor agradecimiento es para mi directora, Elena.

Me siento muy afortunada de haber compartido estos cinco años contigo. Nunca me podré olvidar de ti porque me llevo tu impronta, has dejado tu huella en mí. Me has enseñado a investigar y a analizar, pero además me has enseñado a tener más paciencia y ser más comprensiva, y todo lo has hecho sin perder la sonrisa. Gracias de todo corazón.

También quiero acordarme de los alumnos que han realizado su proyecto de fin de carrera relacionado con esta investigación, Juan Carlos, Carolina y Mónica, porque algo de vosotros también ha quedado aquí reflejado. Gracias a vosotros y a todos mis alumnos de estos cinco años porque me habéis ayudado a confirmar mi pasión por la docencia.

Gracias a todas las personas de mi departamento. Gracias a Mariola, Susana y Rafa por aconsejarme en mis primeros días, a Mariu por su amabilidad, a Javi por nuestras largas conversaciones, a Blanca por aquella noche, a Jesús, a Nacho, a Noe, a Carlos, a Teresa... Gracias al despacho de al lado por dejarme ir a incordiarlos: JJ, Artemia, María, Susana, Edwin, Viviana, Claire. En especial a Amaia porque sé que nos quedan muchas cosas hacer...

Gracias a todos los que han pasado por la pequeña familia del grupo de tecnología de polvos. A Chema por conseguir hacerme reír todas las mañanas, a Pablo por saber escucharme siempre, y a Leandro con el que he compartido viajes, conversaciones y cientos de cafés...ojalá nuestros caminos se vuelvan a cruzar.

Gracias a Maru y Elisa. A Toñi por enseñarme que se puede pelear sin perder la dulzura.

A Sophia por estar siempre disponible para ayudar.

A José Manuel por cuidarnos a todos.

A Fede, Roberto, Alicia, Mohammad, Nerea, Eloy, Rocío, Bea, Diógenes, Javi, Sophia... ahora sí que me voy a poder apuntar a cualquier plan con vosotros. Gracias por hacer un grupo.

A María por ser imprescindible, por tu paciencia y por dejarnos poner la calefacción a tope.

A Elena B. por todas las risas y llantos... Cómo me alegro de haberte conocido, pero esto es solo el principio.

A Carolina, mi pequeña. Por haberme transmitido tu entusiasmo, tu optimismo, por cuidarme... Vas a llegar muy lejos porque eres capaz de realizar todo lo que te propones y espero estar muy cerca para no perdérmelo. Puedes contar conmigo siempre, no lo olvides.

A Mónica Campos, porque yo de mayor quiero ser como tú. Después de tantas horas de conversación no sé cómo decirte lo que supones para mí, eres esa amiga que siempre tiene algo que enseñarme. Gracias por darme mi 9 de marzo.

A Raquel, por todo lo vivido y por todo lo que nos queda por hacer juntas en cualquier lugar del mundo. Solo por conocerte ha valido la pena. Gracias por ser mi ángel.

A Luz y Pepe por dejarme formar parte de este trío. Han sido cinco años inolvidables pero todavía nos queda mucho por vivir juntos. No tengo palabras para explicar lo que ha supuesto vuestra amistad. Gracias amigos.

Gracias mis amigos a los que he tenido desatendidos estos últimos meses, gracias a Edu, María, Anto, Su, Eloy, Carmen, Mario, Mercedes... Gracias a las Verdes: Patricia, Isa, Julia, Vane, Lydia, Almu y Anaís porque habéis estado, estáis y estaréis en todos los acontecimientos de mi vida. Gracias por llevar 25 años soportándome.

A mi Pequeña, porque ya lo sabes, hasta cuando sea y para lo que sea.

A mis tíos, María y Ramón. Porque tengo la mejor tía del mundo. A mi prima y amiga Laura porque siempre está conmigo. A mi cuñada Laura que siempre me da el punto de realidad. A Pablo porque a su lado se me olvida el mundo. A Ilu, Jose, Dunia David y Hugo porque vosotros también sois mi familia.

A mis abuelos: Elena, Pedro, Julio y Sara. Por dárme todo.

A mis hermanos. A Mario porque me haces reír y a la vez me das la cordura que necesito. A Lucía, por ser mi mejor amiga, porque nadie me conoce como tú. Sois lo mejor que tengo.

A mis padres porque todo lo que soy es gracias a vosotros. A mi madre, mi incondicional. Gracias por haberme inculcado tus valores, ojalá algún día yo lo haga igual de bien que tú. A mi padre, siempre dices que los hijos cuando crecen te dejan de admirar, pero yo te sigo mirando con los mismos ojos que cuando tenía 5 años.

A Jose, mi media langosta, porque a tu lado sé que Todo es posible.

A mis padres

A mis hermanos

A Jose

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN **1**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES **5**

1.1	Materiales para la fabricación de herramientas.....	7
1.1.1.	Aceros de herramientas.....	8
1.1.2.	Materiales cerámicos y materiales superduros.....	10
1.1.3.	Carburos cementados y cermets.....	11
1.2	Carburo cementado (Metal duro).....	12
1.2.1.	Descripción y características generales.....	12
1.2.2.	Matrices alternativas al Co	15
1.2.3.	Propiedades del carburo cementado con matrices alternativas	18
1.2.4.	Metalduro con matriz base Fe comercial en la actualidad	24
1.3	Cermets.....	26
1.3.1.	Descripción y características generales.....	26
1.3.2.	Evolución de los cermets en el tiempo.....	27
1.3.3.	Microestructura <i>core/rim</i> de cermets base TiCN.....	30
1.3.4.	Propiedades y su relación con la microestructura <i>core/rim</i>	31
1.3.5.	Parámetros que influyen en la microestructura <i>core/rim</i>	32
1.3.6.	El hierro como matriz metálica en cermets.....	33
1.4	Bibliografía.....	36

CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVO **43**

2.1	Motivación.....	45
2.2.	Objetivos.....	46
2.3	Bibliografía.....	47

CAPÍTULO 3. MATERIALES, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA **49**

3.1	Esquema del trabajo experimental.....	51
3.2	Materiales	52
3.3	Estudio previo al procesado.....	54
3.3.1.	Cálculo de diagramas de fase.....	54
3.3.2.	Estudio de mojabilidad.....	54
3.4	Procesado.....	58
3.4.1.	Consolidación de polvos.....	60
3.4.2.	Tratamientos térmicos.....	63
3.5	Caracterización de polvos	65
3.5.1.	Análisis del tamaño de partícula.....	65
3.5.2.	Análisis químico.....	65
3.5.3.	Medida de densidad.....	66
3.5.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	66

3.5.6.	Difracción de rayos X (DRX).....	66
3.5.7.	Análisis térmico.....	68
3.6	Caracterización de piezas sinterizadas.....	69
3.6.1	Medida de densidad	69
3.6.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	69
3.6.3.	Difracción de rayos X (DRX).....	70
3.6.4.	Espectroscopía mecánica.....	70
3.6.6.	Espectroscopía Mössbauer.....	72
3.6.7.	Microscopía electrónica de transmisión.....	74
3.6.8.	Caracterización magnética.....	75
3.6.8.	Medida de dureza.....	76
3.6.9.	Medida de tenacidad.....	76
3.7	Comportamiento a oxidación.....	78
3.7.1.	Horno.....	78
3.7.2.	Termogravimetría.....	78
3.8	Bibliografía.....	79

CAPÍTULO 4. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ EN CERMETS Fe/TiCN 83

4.1	Diagrama de fases.....	85
4.2	Estudio de mojabilidad.....	87
4.2.1.	Elementos de aleación.....	87
4.2.2.	Contenido de carbono.....	93
4.3	Microestructura y propiedades de cermets (M + X %C)/TiCN.....	95
4.4	Composición de Ti(C, N) tras la sinterización.....	97
4.5	Conclusiones parciales	99
4.6	Bibliografía.....	100

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE C EN EL CERMET M2/TiCN.....103

5.1	Estudio microestructural.....	105
5.1.1.	Fase matriz.....	107
5.1.2.	Fase refuerzo.....	111
5.2	Transformaciones durante el calentamiento.....	117
5.3	Mecanismo de sinterización.....	123
5.4	Propiedades de cermets (M2 + x %C)/TiCN.....	127
5.4.1.	Tenacidad a fractura.....	127
5.4.2.	Propiedades magnéticas.....	129
5.5	Conclusiones parciales	131
5.6	Bibliografía.....	132

CAPÍTULO 6. TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y COMPORTAMIENTO A OXIDACIÓN 137

6.1	Tratamientos térmicos.....	137
6.2	Comportamiento frente a oxidación.....	140
6.2.1.	Cinética de oxidación.....	140

6.2.2.	Composición de la superficie de oxidación.....	141
6.2.3.	Mecanismo de oxidación.....	145
6.2.4.	Morfología de la superficie de oxidación.....	147
6.3	Comparación con materiales comerciales.....	148
6.4	Conclusiones parciales	152
6.5	Bibliografía.....	153
<u>CAPÍTULO 7. ESTRATEGIAS PARA EL AFINO DE LA MICROESTRUCTURA</u>		<u>157</u>
7.1	Spark plasma Sintering.....	157
7.2	Molienda mecánica.....	160
7.2.1.	Agente controlador del proceso (PCA).....	160
7.2.2.	Influencia de la velocidad de molienda.....	161
7.2.3.	Influencia del tiempo de molienda.....	168
7.3	Conclusiones parciales	174
7.4	Bibliografía.....	175
<u>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES FINALES</u>		<u>177</u>
7.1	Spark plasma Sintering.....	179
7.2	Molienda mecánica.....	182
<u>CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS</u>		<u>185</u>
<u>ANEXO I. ENSAYOS DE MEDIDA DE ÁNGULO DE CONTACTO</u>		<u>189</u>
<u>ANEXO II. EL SISTEMA (430 + X %C)/TiCN</u>		<u>203</u>

Índice de contenidos

Resumen

En la industria de la fabricación de herramientas de corte el material más utilizado en los últimos años ha sido el carburo cementado o metal duro, WC-Co; sin embargo, debido a su alto coste y a su toxicidad, en la actualidad existe un interés por buscar alternativas a su utilización. Los cermets base TiCN podrían ser una opción competitiva debido a su superioridad en propiedades como dureza y resistencia al desgaste y a la oxidación; no obstante los metales que se utilizan convencionalmente como matriz son Ni y Co, los cuales presentan los mismos problemas de coste y toxicidad.

En este trabajo se propone la utilización de Fe como matriz metálica alternativa en cermets base TiCN, la desventaja que presenta la utilización de Fe es la baja mojabilidad sobre las partículas de TiCN durante la sinterización en fase líquida, lo que dificulta su procesado.

En cermets convencionales de matriz Ni y Co, adiciones de elementos de aleación o compuestos como Cr, Mo, Mo₂C y WC pueden mejorar el procesado y propiedades de los cermets debido a cambios en la mojabilidad de la fase líquida. En este trabajo se propone estudiar si estos elementos o compuestos juegan el mismo papel cuando la matriz es Fe. Para ello se han elegido dos aceros comerciales como matriz base Fe: el acero inoxidable (grado 430) que contiene Cr y el acero rápido (grado M2) que contiene W, Mo y Cr, y se han comparado con la matriz de referencia de Fe.

Para estudiar el papel de los elementos de aleación y del contenido de carbono en la formación de fase líquida y en su mojabilidad sobre la fase cerámica elegida (TiCN) se han utilizado dos herramientas fundamentales: la medida del ángulo de contacto entre la matriz metálica y el refuerzo cerámico y su evolución con el tiempo y la temperatura, y el cálculo de los diagramas de fase de los sistemas estudiados en función del contenido de carbono. Los resultados obtenidos han servido de base para explicar las propiedades de los cermets tras la sinterización.

Debido a los altos valores de densidad y dureza alcanzados por el sistema M2/TiCN, reflejo de la buena mojabilidad e interacción entre sus fases, se ha estudiado este sistema con mayor profundidad. El estudio del sistema M2/TiCN incluye la influencia del contenido de carbono en las transformaciones de fase y en los mecanismos de sinterización, responsables de los cambios en la microestructura y en las propiedades finales de los cermets.

Una de las ventajas del uso de Fe como matriz es la capacidad de ser endurecido mediante tratamiento térmico. Por ello se ha realizado un estudio de las condiciones de tratamiento (austenización seguido de temple y doble revenido) para alcanzar un aumento de la dureza de la pieza. Además se ha estudiado el comportamiento frente a oxidación tanto del cermet en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico. La importancia de conocer este aspecto radica en la potencial aplicación de este material como herramienta de corte y conformado, operaciones que conllevan disipación de energía en forma de calor. El comportamiento a oxidación del cermet base Fe se compara con el de dos materiales comercialmente utilizados para tal fin, un acero rápido y un carburo cementado.

Otro aspecto que se ha abordado en este estudio es el afino de la microestructura con el fin de alcanzar mejores propiedades mecánicas. Para ello se han utilizado técnicas alternativas como la etapa de mezcla mediante molienda mecánica y la consolidación de polvos mediante Spark Plasma Sintering.

Abstract.

The most commonly used material in the cutting tool industry in the last years has been the cemented carbide or hard metal, WC-Co. However, there is an interest to look for alternative materials due to its high cost and toxicity. TiCN based cermets could be a competitive option due to their good properties such as hardness, wear and oxidation resistance, nevertheless the metals which are conventionally used as metallic matrix are Ni and Co, which show the same problems of cost and toxicity as cemented carbide.

In this work the use of Fe as alternative metallic matrix is proposed. The disadvantage in the use of Fe is its low wettability on TiCN particles during liquid phase sintering, which hinders the processing of the cermet.

It is well known that in cermets with Ni and Co as matrixes alloying elements or compounds such as Cr, Mo, Mo₂C and WC can improve the wettability by decreasing the contact angle between the matrix and the reinforcement. The role of these elements and compounds in an iron matrix cermet has been studied in this work. To perform this research two commercial steels have been chosen as metallic matrix: stainless steel (430 grade) which contains Cr and high speed steel (grade M2) which contains W, Mo and Cr. The results obtained are compared with those of the reference cermet with plain Fe as matrix.

The influence of alloying elements and carbon content in the liquid phase formation has been investigated. For this purpose two main tools have been used: the measurement of the evolution of the contact angle at high temperature between the metal matrix and the ceramic reinforcement; and the calculation of the phase diagrams of the studied cermets as a function of carbon content. The results have provided a basis for explaining the properties of cermets after sintering.

The sintered cermet M2/TiCN shows high density and hardness due to the high wettability and good interaction between both phases. This system has been analyzed in depth. The study includes the influence of carbon content in the transformations during heating which are the responsible for the changes in the microstructure and the final properties of the cermets.

One advantage of using Fe as a matrix is the ability to be hardened by heat treatment. Therefore the heat treatment conditions (austenitizing followed by hardening and double tempering) to increase the hardness of the sample have been established. In addition, the oxidation behavior of the cermet as sintered and after heat treatment has been studied. The main reason for investigating the oxidation behavior of these materials is that their potential application is in cutting tools manufacturing. Because of that, its oxidation behavior has been compared to that of two commercial materials, a high speed steel and a cemented carbide.

Finally the refinement of the microstructure in order to improve the mechanical properties has been investigated. To obtain a fine and homogeneous microstructure alternative processing methods such as consolidation by Spark Plasma Sintering and mixing by mechanical milling have been chosen.



Capítulo 1

Introducción y antecedentes

1.1	Materiales para la fabricación de herramientas.....	7
1.1.1	Aceros de herramientas.....	8
1.1.2	Materiales cerámicos y materiales superduros.....	10
1.1.3	Carburos cementados y cermets.....	11
1.2	Carburo cementado (Metal duro).....	12
1.2.1	Descripción y características generales.....	12
1.2.2	Matrices alternativas al Co.....	15
1.2.3	Propiedades del carburo cementado con matrices alternativas.....	18
1.2.4	Metal duro con matriz base Fe comercial en la actualidad.....	24
1.3	Cermets.....	26
1.3.1	Descripción y características generales.....	26
1.3.2	Evolución de los cermets en el tiempo.....	27
1.3.3	El refuerzo cerámico: Carbonitruro de Titanio.....	29
1.3.4	Microestructura <i>core/rim</i> de cermets base TiCN.....	30
1.3.5	Propiedades y su relación con la microestructura <i>core/rim</i>	31
1.3.6	Parámetros que influyen en la microestructura <i>core/rim</i>	32
1.3.7	El hierro como matriz metálica en cermets.....	33
1.4	Bibliografía.....	36

1.1 Materiales para la fabricación de herramientas.

Aunque en las últimas décadas se han producido avances en nuevas técnicas de conformado, el mecanizado sigue siendo una actividad predominante en la industria. En el mecanizado las herramientas de corte juegan un papel importante las cuales deben resistir la abrasión, la reacción química, la deformación plástica, y el choque térmico durante su aplicación. Lo que implica que deben poseer un conjunto de propiedades tales como: dureza, resistencia al desgaste, tenacidad, resistencia al choque térmico, resistencia a la corrosión,... A ello se añade la necesidad de un buen comportamiento a alta temperatura [1].

El material utilizado para la fabricación de la herramienta se elegirá atendiendo a la aplicación final de la pieza además de tener en cuenta consideraciones ecológicas y económicas.

La gran variedad de aplicaciones dentro del mecanizado de materiales hace que los materiales utilizados en la fabricación de herramientas sean también muy diversos. Estos materiales se dividen en los siguientes grupos:

- Aceros de herramientas.
- Materiales cerámicos.
- Materiales superduros.
- Carburos cementados o Metal duro.
- Cermets.

En la Figura 1.1 se muestra la relación entre la tenacidad, dureza a alta temperatura y velocidad de corte de los grupos de materiales mencionados.

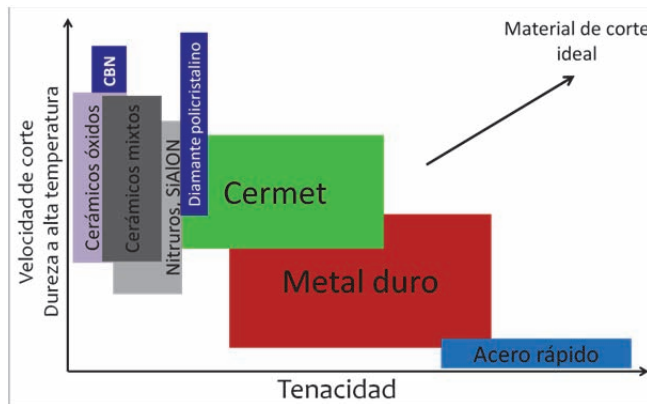


Figura 1.1: Materiales utilizados para la fabricación de herramientas de corte y su relación Dureza/Tenacidad [2].

De todos ellos, el grupo que presenta mayor tenacidad son los aceros de herramientas (en concreto los aceros rápidos), aunque también presentan bajos valores de dureza a alta temperatura y baja velocidad de corte. El caso contrario ocurre en materiales cerámicos y materiales superduros, los cuales presentan altos niveles de dureza a alta temperatura y velocidad de corte pero una muy baja tenacidad. Cada uno

de estos grupos de materiales podrá ser utilizado para una aplicación concreta, sin embargo en carburos cementados y cermets se encuentra una mayor versatilidad de aplicación debido a que abarcan un amplio intervalo de valores para ambas propiedades.

En la Figura 1.2 se puede observar la situación del mercado global de materiales para herramientas en el año 2011 [2]. Se observa que el material más utilizado es el carburo cementado o metal duro, después los materiales superduros, a continuación los aceros de herramientas seguidos de cerca de los materiales cerámicos y, por último, los materiales con menor presencia en el mercado, los materiales compuestos tipo cermet.

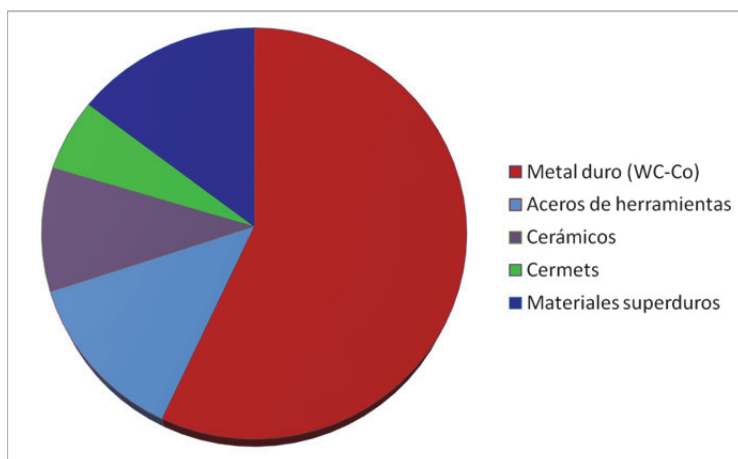


Figura 1.2. Mercado global de los materiales para herramientas [2].

A continuación se realiza una breve descripción de cada uno de estos grupos de materiales destinados a la fabricación de herramientas. Posteriormente se expone una revisión más detallada de los carburos cementados y cermets con el objeto de exponer el contexto de este trabajo.

1.1.1 Aceros de herramientas.

Según AISI, los aceros de herramientas se clasifican en diferentes grupos atendiendo a los elementos de aleación presentes, aplicaciones a las que están destinados o el tratamiento térmico indicado.

Además de esta clasificación dentro de cada grupo los aceros se identifican con un número designado por el Sistema de Numeración Unificado para metales y aleaciones (UNS, Unified Numbering System) establecido en 1975 entre la Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE, Society of Automotive Engineers) y la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM, American Society for Testing and Materials).

Esta clasificación está ampliamente aceptada, si bien algunos países como Japón, Alemania, Inglaterra o Suecia tienen otra clasificación equivalente.

En la Tabla 1.1 se presentan los principales grupos de aceros de herramientas en la clasificación AISI, la letra con la que se identifica a cada uno de ellos y su composición [3].

Tabla 1.1. Clasificación AISI de aceros de herramientas [3]. Designación, composición y características principales.

<u>W: Aceros templables en agua</u>
C 0,7-1,5; Mn <0,4; Si <0,4; Cr 0,15-0,6; Ni <0,2; Mo <0,1; W <0,15; V <0,35
Baja aleación. Baja templabilidad.
<u>S: Aceros resistentes al choque</u>
C 0,4-0,55; Mn 0,1-1,5; Si 0,15-2,5; Cr <3,0; Ni<0,3; Mo<1,8;W 1,5-3,0; V<0,4
Media aleación. Alta tenacidad, resistencia a la fractura y al impacto.
<u>O: Aceros templables en aceite</u>
C 0,85-1,55; Mn<1,8; Si<1,50; Cr<0,6; Ni<0,3; W 0,4-2,0; V<0,4
Media aleación y alto contenido en C. Alta resistencia al desgaste en frío.
<u>A: Aceros templables en aire</u>
C 0,45-2,85; Mn<2,5; Si<1,5; Cr 0,9-5,5;Ni<2,05; Mo 0,9-1,8; W 0,5-1,5; V<5,15
Alta aleación y contenido de C. Alta resistencia al desgaste en frío. Alta templabilidad.
<u>D: Aceros para trabajos en frío</u>
C 1,4-2,5; Mn;Si<0,6; Cr 11,0-13,5; Ni<0,3; Mo 0,7-1,2; W<1,0; V<1,0; Co 2,5-3,5
Alta aleación. Alta resistencia al desgaste y a la abrasión en frío. Alta templabilidad.
<u>P: Aceros de moldeo</u>
C<0,4; Mn<1,0; Si<0,8; Cr 0-5,25; Ni<4,25; Mo 0,15-1,0
Baja aleación y bajo contenido de C.
<u>H: Aceros para trabajos en caliente</u>
C 0,2-0,7; Mn<0,7; Si<1,2; Cr 3-12,75; Ni<0,3; Mo 1,0-5,5; W 1,0-19,0; V<2,2
Alta aleación y bajo contenido de C. Excelente resistencia al impacto a alta temperatura.
<u>T: Aceros rápidos (Wolframio)</u>
C<1,6;Mn<0,4;Si<0,4;Cr 3,5-5,0;Ni<0,3;Mo<1,0;W 11,5-21,0;V<2,4;Co 4,0-13,0
Muy alta aleación, alto contenido de C. Excelente resistencia al desgaste y dureza a alta T
<u>M: Aceros rápidos (Molibdeno)</u>
C 0,8-1,4;Mn<0,4;Si<0,4;Cr3,5-4,5;Ni<0,3;Mo 3,0-11,0;W 1,0-10,0;V<4,5;Co<12,0
Muy alta aleación, alto contenido de C. Excelente resistencia al desgaste y dureza a alta T

Dentro de todos los aceros de herramientas se han de destacar los aceros rápidos. Estos aceros reciben su nombre por la posibilidad de ser empleados en herramientas para mecanizar aceros arrancando viruta, como brocas o herramientas de torno, a gran velocidad. Para este tipo de aplicaciones se requiere una alta dureza, y que ésta se mantenga al aumentar la temperatura durante el proceso; por ello estos aceros son altamente aleados con W, V, Mo y Cr, se diferencian de los demás aceros de herramientas en que por su menor requerimiento de tenacidad los contenidos de carbono pueden ser más elevados, entre 0,7 y 1,5%

1.1.2 Materiales cerámicos y materiales superduros.

Los materiales cerámicos y materiales superduros utilizados para la fabricación de herramientas se muestran la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Materiales cerámicos y materiales superduros utilizados en la fabricación de herramientas [1].

MATERIALES CERÁMICOS	MATERIALES SUPERDUROS
Alúmina (Al_2O_3)	Nitruro de Boro Cúbico (CBN)
Nitruro de Silicio (Si_3N_4)	
Sialón (SiAlON)	Diamante Policristalino (PCD)

Los materiales cerámicos utilizados en la fabricación de herramientas se dividen en tres grupos: cerámicos base alúmina, nitruro de silicio y sialón. Los materiales cerámicos presentan excelente resistencia al desgaste a velocidades de corte elevadas. La aplicación más habitual es en operaciones de torneado a alta velocidad, pero también se emplean en operaciones de ranurado y fresado. Entre las limitaciones generales de las cerámicas se incluyen su resistencia a los cambios bruscos de temperatura y tenacidad a fractura. [4].

– Cerámicos base Alúmina (Al_2O_3).

Existen principalmente tres grupos de materiales base alúmina:

- Alúmina + Circona (Al_2O_3 + 2-5 % ZrO_2).

La circona aumenta la tenacidad a fractura sin disminuir la resistencia al desgaste. Sin embargo, debido a su baja conductividad térmica este material es susceptible al choque térmico. Su dureza es similar a la del carburo cementado.

- Alúmina + 30-40 % TiC o TiN.

Aumenta considerablemente la dureza de la alúmina tanto a temperatura ambiente como a temperaturas superiores (alrededor de 200 unidades Vickers). Además aumenta la tenacidad y la conductividad térmica.

- Alúmina + 25 % SiC (whiskers).

El SiC en forma de whiskers actúa como refuerzo y aumenta la tenacidad de la alúmina. Ideal para mecanizar aleaciones base Ni.

– Nitruro de Silicio (Si_3N_4).

Tiene cristales alargados que forman un material auto reforzado de alta tenacidad y buena resistencia al desgaste y al choque térmico. Las calidades de nitruro de silicio son favorables en fundición gris, pero la falta de estabilidad química limita su utilización en otros materiales.

– **Sialón (SiAlON).**

La composición de estos materiales incluye; SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 y un pequeño porcentaje de Y_2O_3 . Este material presenta un bajo coeficiente de expansión térmica lo que reduce las tensiones en los cambios de temperatura. Combina la resistencia de la red auto reforzada de nitruro de silicio con una mejora de la estabilidad química. Son ideales para mecanizar superaleaciones termorresistentes.

Los materiales superduros utilizados en la fabricación de herramientas son el Diamante Policristalino y el Nitruro de Boro Cúbico:

– **Diamante Policristalino.**

Es el material con la mayor dureza y presenta la mayor resistencia a la abrasión de todos los grupos de materiales utilizados en la fabricación de herramientas. Es ideal para mecanizado de cualquier material no férreo incluido el carburo cementado; pero no está indicado para mecanizado de materiales ferrosos debido a la afinidad Fe-C. Se utiliza en la industria automovilística y aeronáutica debido a la excelente superficie de acabado tras el corte a alta velocidad en aleaciones de aluminio.

– **Nitruro de Boro Cúbico.**

Presenta la segunda dureza más alta y una gran resistencia al desgaste y alta estabilidad térmica, que mantiene incluso en contacto con aceros a temperaturas cercanas a la de fusión. Este material es prometedor para un amplio rango de aplicaciones porque presenta un bajo desgaste y por lo tanto una larga vida de herramienta.

1.1.3 Carburos cementados y cermets.

Ambos grupos de materiales, carburos cementados y cermets, son materiales metal-cerámicos y se encuentran dentro del grupo de los *hard materials* (materiales duros). Su desarrollo comenzó prácticamente de manera simultánea. En 1923 se patentó el primer carburo cementado, WC-Co y poco después, en 1931, se patentó el primer material duro libre de WC al que se denominó “cermet” y cuya fase dura fue TiC.

En esencia ambos grupos de materiales se componen de un fase dura y corresponde con diferentes carburos como WC, TiC, NbC o TaC; embebidos en una matriz metálica de Ni, Co, Fe....Y además se añaden otros carburos elementos de transición como WC, TaC, NbC, VC ó Mo_2C para mejorar propiedades concretas [5-9]. Sin embargo, en la industria de los materiales para herramientas de corte se distinguen estos dos grandes grupos. El término *carburo cementado*, en Europa, o *metal duro*, en EEUU, engloba aquellos materiales compuestos cuyo refuerzo mayoritario es WC, mientras que el término *cermet* ha quedado reservado para aquellos materiales compuestos con TiC ó TiCN como fase dura principal [10].

Dada la importancia de en la industria del carburo cementado y su similitud con el material objeto de estudio en este trabajo, los materiales tipo cermet, a continuación se realiza una revisión de ambas grupos de materiales.

1.2 Carburo cementado (Metal duro).

1.2.1 Descripción y características generales.

El carburo cementado, también conocido como metal duro, WC-Co, es el producto de la Pulvimetalurgia más antiguo y con mayor éxito comercial. Como se ha puntualizado previamente, el carburo cementado es el material más utilizado en la industria de las herramientas de corte. Su consumo mundial fue de 58.000 toneladas/año en la primera década del siglo XXI; disminuyó notablemente en el 2009 debido al momento de recesión vivido a nivel mundial, y se recuperó en el año 2010 [2]. Hoy en día el 67% de la producción mundial de carburo cementado está destinado a la fabricación de herramientas de corte de metales; el 13% a la industria minera, la extracción de petróleo y la construcción de túneles; 11% a trabajos de madera y el 9% restante en la industria de la construcción. Hoy en día se estima que los beneficios a nivel mundial en su producción son más de 10 billones de euros [11].

Los principales constituyentes del carburo cementado son partículas de WC dispersas en una matriz de Co, siendo este el constituyente minoritario. Sin embargo esta composición se modifica con la adición de otros carburos y otros metales con el fin de alcanzar propiedades concretas. Los carburos que generalmente se adicionan en carburos cementados se encuentran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Principales carburos utilizados en carburos cementados [12].

<u>Grupo IV</u>	<u>Grupo V</u>	<u>Grupo VI</u>
TiC	V_2C , V_3C_4 , V_6C_5 , V_8C_7 ; VC	$Cr_{23}C_6$; Cr_7C_3 ; Cr_3C_2
ZrC	Nb_2C ; Nb_3C_2 ; Nb_4C ; NbC	Mo_2C ; Mo_3C_2 ; MoC
HfC	Ta_2C ; Ta_3C_2 ; Ta_4C_3 ; TaC	W_2C ; WC

El abanico de composiciones en carburos cementados es muy variado porque ha ido evolucionando con el tiempo desde el descubrimiento del WC-Co en 1923 por parte de Karl Schröter [13, 14]. En la Figura 1.3 se muestra la evolución de la composición del carburo cementado con el tiempo.

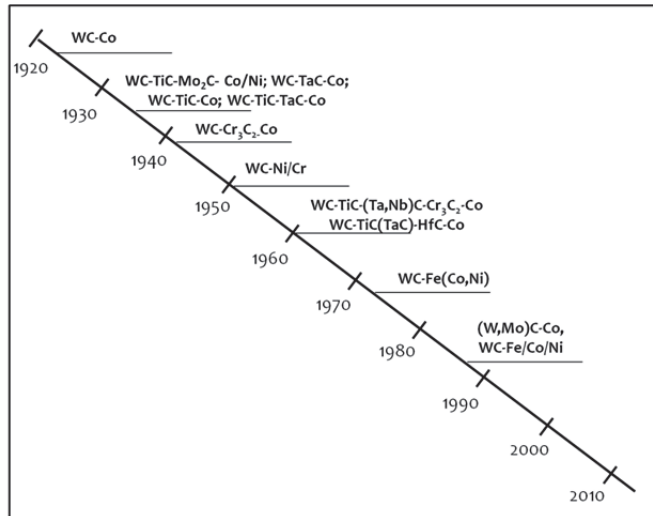


Figura 1.3. Evolución de la composición del carburo cementado con el tiempo [12].

Tal variedad de composiciones implica también alta variedad de propiedades. En la Tabla 1.4 se muestran algunas propiedades del carburo cementado en relación a su composición.

Tabla 1.4. propiedades de carburos cementados con diferentes composición [12].

Composición (% en peso)					
WC	94,0	85,3	75,0	78,5	60,0
Otros carburos	-	2,7	-	10,0	31,0
Co	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
Propiedades					
Densidad (g/cm ³)	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
Dureza (HV ₃₀)	1580	1290	780	1380	1560
Módulo elástico (GPa)	630	580	470	560	520
Tenacidad a fractura (MPa m ^{1/2})	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1

Aunque hayan transcurrido 90 años desde su invención, el carburo cementado, WC-Co se sigue utilizando en la actualidad. Si bien el WC no es el carburo con mayor dureza, ni el Co es el metal más tenaz, la combinación de ambos le confiere al material compuesto un alto valor de dureza que se mantiene a alta temperatura, alta resistencia al desgaste y alta tenacidad [10]. El éxito de este sistema radica en:

- Buena mojabilidad del Co en WC [15]. Característica que contribuye a una buena sinterabilidad del material compuesto.
- Alta solubilidad de WC en Co, pero no del Co en WC [16]. Es decir, la fase metálica en lugar de ser Co puro, se trata de una aleación Co-W-C donde el W y el C se encuentran disueltos en una solución sólida de base Co [17].
- Presencia de reacción eutéctica ternaria a 1275°C la cual permite la sinterización a temperaturas inferiores a la de fusión del metal.

Sin embargo, el uso de Co como matriz metálica en carburos cementados también presenta algunas desventajas:

- Relativas a su transformación alotrópica. El cobalto puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas: Co(ε) de estructura hexagonal compacta (HCP, hexagonal close packed), estable a temperaturas por debajo de los 400 °C, y Co(α) de estructura cúbica centrada en caras (FCC, face centered cubic), estable a temperaturas superiores.

La temperatura a la cual la transformación alotrópica ocurre depende de la pureza [18] y de la velocidad de enfriamiento [19]. Esta transformación alotrópica no es completamente reversible debido a que la estructura FCC se estabiliza por la disolución de W y C en el Co, de manera que tras la sinterización se obtiene una mezcla de Co(ε) HCP y Co(α) FCC.

Cuando se somete a deformación durante el servicio el Co FCC se transforma en Co HCP hecho no deseable debido a que la estructura HCP es más frágil y disminuye propiedades como la tenacidad a fractura [20].

- Baja resistencia a la corrosión y a la oxidación en ambientes acuosos y ácidos [21].
- Elevado y fluctuante precio del Co (en la Figura 1.4 se muestra la evolución del precio del Co en los últimos años) [2].

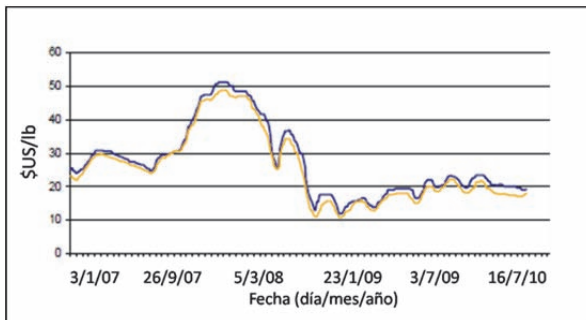
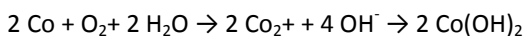


Figura 1.4. Fluctuación del coste del Co [2].

Pero sin duda la razón más importante la cual impulsa la sustitución del Co por otras matrices metálicas es la toxicidad de WC-Co. Este compuesto ha sido incluido en el año 2011, tanto en su forma de polvo como en estado sinterizado, en el “12th Report on carcinogens”, informe anual de sustancias carcinógenas emitido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos [22].

En este informe se presenta un estudio epidemiológico en humanos y estudios del mecanismo de carcinogénesis del WC-Co; sin embargo, las causas por las cuales este compuesto causa cáncer no están claras aún, pero se presentan algunas evidencias como:

- (1) WC-Co desprende iones de Co debido a la corrosión del Co:



- (2) Los iones de Co afectan a las vías bioquímicas relacionadas con la carcinogénesis,
- (3) Se ha probado en animales que los compuestos de Co son cancerígenos.
- (4) WC-Co incrementa la producción de especies reactivas al oxígeno (ERO o ROS, reactive oxygen species)¹ [23].
- (5) WC-Co provoca efectos clave en la carcinogénesis como genotoxicidad, citotoxicidad y apoptosis (muerte celular programada).

Este informe concluye que la combinación de los efectos de los iones de Co y el estrés oxidativo en respuesta a la producción de especies reactivas al oxígeno (ERO) es lo que provoca la carcinogénesis del WC-Co.

En Europa el programa REACH también ha limitado la concentración máxima en lugares de trabajo (MWC: Maximun workplace concentration) a 0,01-0,1 mg/m³ para el Co [2].

En la actualidad uno de los principales temas de investigación en el campo del carburo cementado es el desarrollo de nuevos materiales con propiedades comparables o superiores mediante la sustitución total o parcial de la matriz de Co convencional por otros metales más baratos y menos tóxicos [2].

1.2.2 Matrices alternativas al Co.

Ya durante la Segunda Guerra Mundial se intentó sustituir el Co por Fe como matriz metálica en carburos cementados Sin embargo estos materiales nunca entraron en el mercado debido a las dificultades encontradas para producir materiales con propiedades estables y aceptables. No fue hasta 1979 cuando L. Prakash realizó la primera investigación completa utilizando como matriz un amplio rango de composiciones de aleaciones de Fe/Ni/Co [24], y comprobó que utilizando matrices base Fe se mejoraban propiedades como resistencia al desgaste, tenacidad y dureza en relación al carburo cementado convencional, WC-Co.

Una de las razones por las cuales el Co ha sido la matriz metálica por excelencia en el carburo cementado desde su invención en 1923 es la disposición de su diagrama ternario en el cual existe una zona llamada región de dos fases en la que sólo coexisten la fase carburo y la fase matriz, evitando la formación de carburos complejos M₆C (fase η) y la precipitación de grafito que fragilizan el material disminuyendo su tenacidad [11]. En la Figura 1.5 se muestra un esquema del diagrama terciario W-C-Co donde la zona gris es la *región de dos fases* (WC+Co).

¹ ERO: Moléculas muy reactivas que incluyen iones oxígeno, radicales libres y peróxidos. Su gran actividad se debe a que poseen electrones desapareados que reaccionan con otras moléculas orgánicas en procesos de óxido-reducción. Entre sus efectos perjudiciales se encuentran: daño oxidativo a las proteínas, mutación del ADN y activación de los factores que provocan la muerte celular.

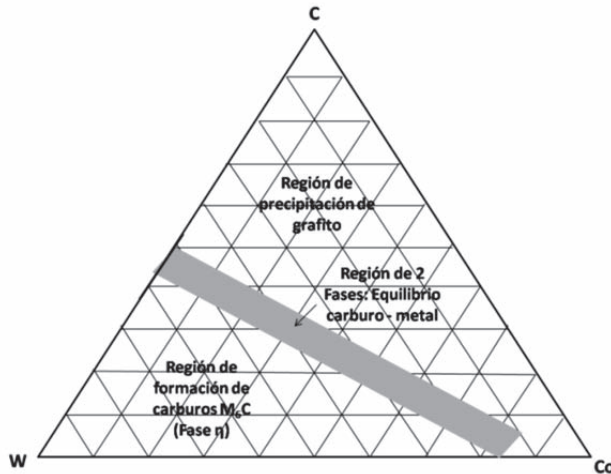


Figura 1.5. Esquema del diagrama terciario W-C-Co [11].

La elección de la composición de la matriz metálica alternativa no es fácil debido a que tanto Fe como Ni presentan una *región de dos fases* estrecha. En la Figura 1.6 están representados los diagramas de fases pseudobinarios de WC-Fe (20% peso), WC-Ni (20% peso) y WC-Co (20% peso) con respecto a la temperatura y el porcentaje de C [25]. En este diagrama se observa que, en la composición estequiométrica definida por la línea vertical en el diagrama WC-Co, al disminuir la temperatura sólo aparecen la fase correspondiente al carburo y a la matriz.

En el diagrama de WC-Fe, por encima de los 1400 °C aparecen sólo el carburo y el metal, sin embargo al disminuir la temperatura se forma, además, el no deseable carburo M_6C ; mientras que, en el diagrama con Ni como metal, al disminuir la temperatura se encuentra el caso opuesto, precipita grafito.

Por lo tanto para evitar la formación de especies que fragilizan el material utilizando Fe y Ni como matriz metálica habrá que tener en consideración el contenido de C.

En los diagramas pseudobinarios de la Figura 1.6 se observa también que en los tres sistemas existe una reacción eutéctica: a 1275 °C en WC-20Co; a 1143 °C en WC-20Fe y a 1342 °C en WC-20Ni. Es decir, los tres sistemas permiten la sinterización a temperaturas inferiores a la de fusión del metal.

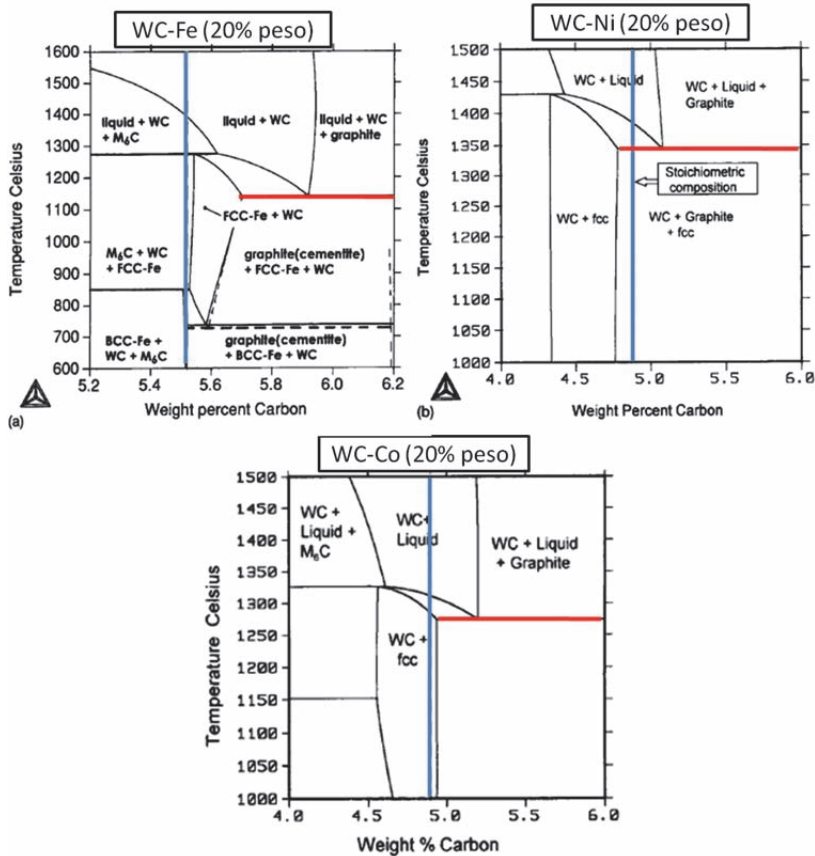


Figura 1.6. Diagramas pseudobinarios de WC-Fe; WC-Ni y WC-Co [25]

Como se ha apuntado previamente, otra de las razones por la cual el Co ha tenido tanto éxito como matriz metálica del carburo cementado es la solubilidad del W en Co. La solubilidad del W en la matriz metálica es importante debido a que la solución sólida que forma con el Co es la responsable de los altos valores de dureza al elevar la temperatura. Además cuando la matriz es Fe el W cobra un papel importante porque induce a la transformación martensítica durante el enfriamiento especialmente cuando existen otros elementos gammágenos como Ni y Mn [11].

En la Tabla 1.5 están reflejados los valores de solubilidad del W en Co, Fe y Ni a diferentes temperaturas. Se ha de tener en cuenta la dependencia de la solubilidad de W en Co con la temperatura, que alcanza altos valores, hasta un 15%, a 1250°C [26, 27] Mientras que los valores de solubilidad de W en Fe y Ni son más discretos y dependen en menor medida de la temperatura.

Tabla 1.5. Solubilidad de W en Co, Fe y Ni a diferentes temperaturas [26, 27]

Solubilidad de W en:	T ambiente	700°C	1250°C	1350°C
Co	3,5% [28]	-	2-15% [26, 27]	-
Fe	-	4,5% [29]	5% [30]	9% [31]
Ni	5,4% [28]	-	-	5% [31]

La solubilidad del W en Co está inversamente relacionada con el porcentaje de C, es decir, la solubilidad del W disminuye al aumentar el contenido de C en la matriz [32].

La solubilidad de W y C en la matriz metálica también es un factor determinante en el crecimiento de grano de WC durante la sinterización. En la Figura 1.7 se muestra la microestructura de piezas sinterizadas de WC-M (10 %peso), siendo M: Co, Fe y Ni.

El crecimiento de grano de WC ocurre en menor medida en el material con Fe como matriz y el mayor crecimiento de grano ocurre cuando la matriz metálica es Ni. Este hecho está relacionado con la afinidad del metal por el C, la cual es mayor en el Fe y menor en el Ni. Esta afinidad puede interpretarse como la habilidad para formar enlaces con el C, así el Fe enmascara al C e impide su transporte y el crecimiento de WC. Así, la naturaleza de la matriz metálica y su afinidad por el C determina el comportamiento crecimiento de grano.

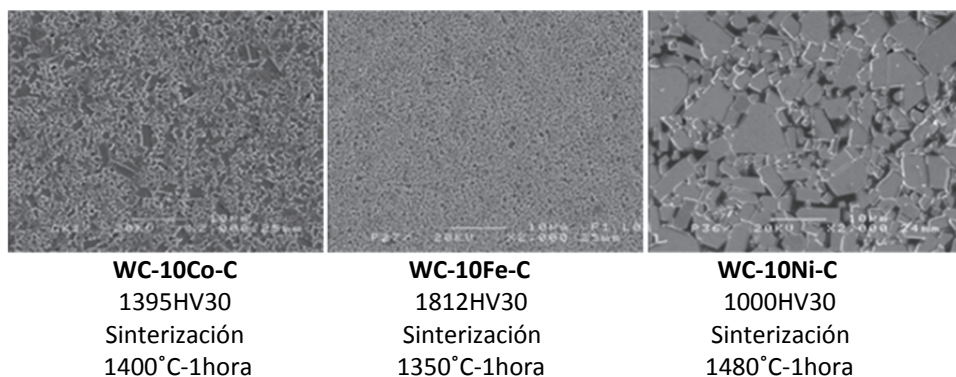


Figura 1.7. Microestructuras de metal duro sinterizado con diferentes matrices metálicas WC-Co, WC-Fe y WC-Ni [33].

1.2.3 Propiedades del carburo cementado con matrices alternativas.

Se denomina matriz alternativa en el carburo cementado a aquellas aleaciones que presentan un nulo o muy bajo contenido de Co. Las más comunes son FeCoNi, FeNi y CoNi, aunque también existen otras que son utilizadas en menor medida como CoNiCr, FeNiCr, NiCr, FeMn, NiAl y FeAl [2].

En las primeras etapas del carburo cementado se intentó producir utilizando Fe como matriz metálica. Estos trabajos iniciales fallaron porque no se tuvo en cuenta la gran influencia que el contenido de carbono ejerce en las propiedades del material.

Más tarde, se publicó un trabajo en el que se demostraba el requerimiento de una cantidad sobre-estequiométrica de carbono para obtener carburo cementado con aleaciones de hierro como matriz con buenas propiedades [34]. A principios de los años 70, Moskovitz et al [35, 36] publicaron trabajos de carburo cementado con matrices Fe-Ni y Fe-Co-Ni con propiedades superiores a las del carburo cementado convencional de matriz Co. En la patente explicaron la necesidad de controlar el contenido de carbono no sólo para evitar la formación de fase η o la precipitación de grafito, sino además, para provocar la formación de martensita la cual incrementaba aún más las propiedades de este nuevo material.

Fue en 1979 cuando Prakash [24] realizó una investigación sistemática de un carburo cementado con un 20% peso de aleación FeNiCo y estudió su estructura en relación a su composición. En este trabajo también se estudió la variación de la dureza del carburo cementado con el contenido de cada uno de los metales y se concluyó que los mayores valores de dureza se obtenían para una composición de la matriz: 15 %Ni-15-20 %Co- Fe Balance. A partir de ese estudio se han seguido investigando las propiedades de este sistema y su viabilidad como alternativa al convencional Co.

A continuación se exponen los resultados encontrados en diversas investigaciones en las cuales se ha comparado el comportamiento de carburo cementado convencional con matriz de Co con las de carburos cementados con matriz de aleación base Fe.

– **Densificación.**

Los carburos cementados se procesan mediante sinterización en fase líquida, sin embargo, la sinterización comienza durante la etapa de estado sólido: el Co actúa como cemento y aglomera las partículas vecinas de WC y las partículas aglomeradas forman partículas mayores [37]. En la sinterización en fase líquida la matriz metálica juega el papel importante debido a que es la responsable de la densificación a través del mojado. Mientras que las partículas de WC juegan un papel pasivo y son aglomeradas por la matriz [38].

En el trabajo de Eilling et al. [39] se compara la densificación durante el calentamiento de WC-Co (12%) y WC-FeNi (10,65%). En la Figura 1.8 se observa los resultados obtenidos para estos dos materiales con diferente tamaño de partícula de WC. La temperatura del eutéctico se ve claramente inferior en el material con matriz aleación de Fe (como se ha visto en la Figura 1.6), sin embargo la densificación en ambos materiales tras la sinterización es similar.

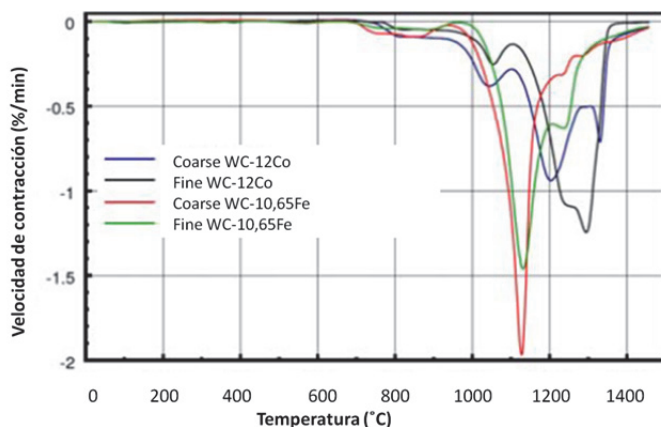


Figura 1.8. Comparación de la densificación en relación a la temperatura de metal duro con matriz aleación de Fe y metal duro convencional de matriz Co [39].

– Dureza y tenacidad.

En un reciente estudio realizado por B. Gries y L. Prakash [40] se ha comparado la dureza y la tenacidad de un carburo cementado matriz aleación de Fe, WC-FeNi (10,65%) con los valores de un carburo cementado convencional, WC-Co (10%).

Los resultados muestran que ambos materiales alcanzan valores similares de dureza y tenacidad incluso aquellos con matriz aleación de Fe muestran una ligera superioridad, los resultados se exponen en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Comparación de valores de dureza y tenacidad alcanzados por un metal duro matriz aleación de Fe y un metal duro convencional de matriz Co [40].

	WC-10%Co	WC-10,65%FeNi(85/15)
Dureza HV30 (Kg/mm ²)	1626	1661
Dureza HRA	92	92,2
Tenacidad K _{1C} (MPa m ^{1/2})	10,6	11

– Resistencia a fatiga y ductilidad.

La resistencia a fatiga es una propiedad crítica en muchas aplicaciones de carburos cementados. La fatiga aparece en la matriz y la resistencia del material depende de su composición y propiedades.

En el trabajo de Sailer [41] se evalúa la resistencia a la fatiga de un carburo cementado con 10% peso de matriz aleación de Fe (WC-Fe-Co-Ni) con la de un carburo cementado convencional (WC-Co) con diferentes porcentajes de matriz metálica, 3%, 10% y 25%.

Los resultados se muestran en la Figura 1.9. Se encuentra una menor resistencia a la fatiga en los materiales con matriz Co debido a que el material sinterizado presenta mezcla de estructura HCP, Co(ε), y FCC, Co(α) y la aplicación de cargas cíclicas provoca la transformación de fase de FCC a HCP, lo cual fragiliza el material. Así, el material con matriz de aleación de Fe muestra una mayor resistencia a la fatiga.

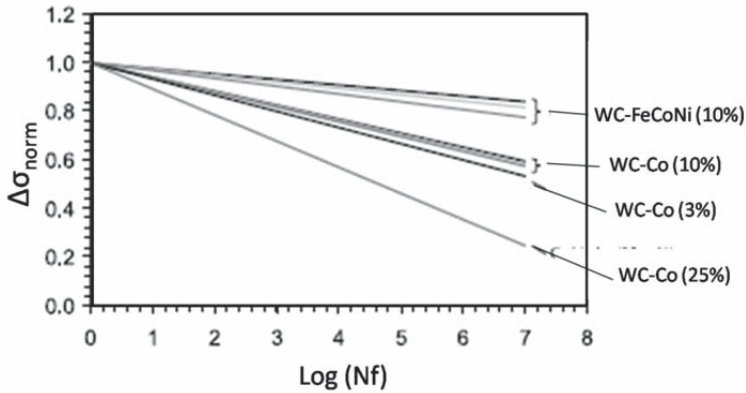


Figura 1.9. Comparación de la resistencia a fatiga de un metal duro matriz aleación de Fe y un metal duro convencional con diferentes porcentajes de matriz Co [41].

– Resistencia a la oxidación y a la corrosión.

El carburo cementado convencional, WC-Co, presenta una baja resistencia a la oxidación y a la corrosión. Wittmann [42] ha reportado que los carburos cementados con matrices de aleación de Fe, WC-FeCoNi y WC-FeNi, muestran una excelente resistencia a la corrosión en ácido nítrico, bajo condiciones oxidantes y ácidas, sin embargo, muestran una menor resistencia a la corrosión en ambientes ácidos reductores (HCl y H₂SO₄) Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Resistencia a la corrosión de metal duro matriz aleación de Fe y metal duro convencional matriz Co frente a diferentes ácidos [42]

	WC-9,5%Co	WC-9,5%Co-Ni-Fe
Ácido fórmico	245	109
Ácido acético	178	125
Ácido maleico	297	125

En la Tabla 1.8 también se aprecia la mayor ganancia de masa durante oxidación a 700°C del material con matriz Co, es decir, una mayor resistencia a la oxidación para el carburo cementado matriz base Fe.

Tabla 1.8. Ganancia de masa de un metal duro matriz aleación de Fe y un metal duro convencional de matriz Co tras diferentes tiempos de exposición a 700°C [42]

Tiempo de exposición	10h	20h	30h
WC-7,5% (TiTaNb)C-6%Co	90	150	175
WC-7,5% (TiTaNb)C-6% (CoNiFe)	37	75	100

– Dureza a alta temperatura.

La dureza a alta temperatura debe ser una propiedad intrínseca del material, es decir, no puede ser mejorada con la aplicación de recubrimientos. Gries [43] recientemente ha realizado un estudio en el que se compara la dureza a alta temperatura de carburos cementados con matriz Co, y con matriz aleación de FeNi con diferentes porcentajes de C; la conclusión que se obtiene tras este estudio es que todos los materiales a 800°C

presentan una dureza similar, y en todos los casos la caída en los valores de dureza se sucede a partir de los 400°C (Figura 1.10).

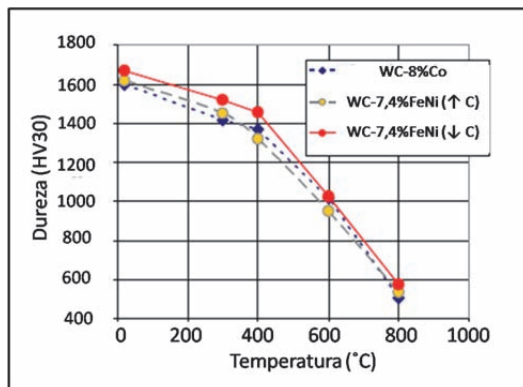


Figura 1.10. Comparación de la dureza alcanzada por un carburo cementado con matriz aleación de FeNi con alto y bajo contenido de C y un carburo cementado convencional de matriz con respecto a la temperatura [43].

– Toxicidad.

Ha sido publicado un estudio [44] sobre la toxicidad por inhalación de dos materiales tipo metal duro, WC-10%FeNi y WC-10%Co en ratas. En los experimentos con el primer material las ratas estuvieron en presencia de altas concentraciones del metal duro de matriz FeNi, 0,5-5 mg/ml, durante 4 horas y no dieron signos de toxicidad por inhalación, mientras que el mismo experimento realizado con metal duro convencional matriz Co provocó mortalidad en el 100% de los casos a una concentración de 0,25 mg/l.

Ambos materiales han sido testados mediante Resonancia de Spin para comprobar la concentración de Especies Reactivas de Oxígeno (ERO) y el espectro resultante, mostrado en la Figura 1.11, muestra una presencia de estas especies en el material matriz Co, mientras que no se observan en el material libre de Co.

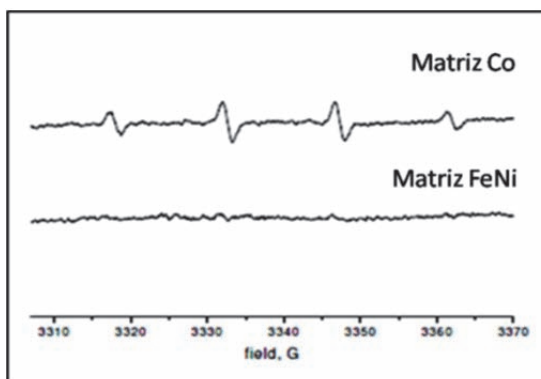


Figura 1.11. Espectro obtenido tras ensayo de resonancia de spin realizada a un metal duro matriz aleación de Fe y un metal duro convencional de matriz Co [44].

– **Propiedades magnéticas.**

En la industria del carburo cementado las propiedades magnéticas son utilizadas como ensayo no destructivo en el control de calidad del procesado. Las variables que se analizan son: la saturación magnética y la fuerza coercitiva [12].

○ La saturación magnética se determina por magnetización de la muestra aplicando un campo magnético fuerte, al retirar el campo se mide la saturación magnética en emu (electro motive units) y se divide por el peso de la muestra. El valor de la saturación magnética es un indicador de la cantidad de Co. La saturación magnética del Co puro es 160 emu/g, así que, teniendo en cuenta que el WC es no magnético, en el carburo cementado con un 10% de Co la saturación magnética será: 16 emu/g.

○ La fuerza coercitiva es la fuerza necesaria para desmagnetizar la muestra Este valor es independiente del tamaño o peso de la muestra. Está relacionado con el tamaño de los carburos y la porosidad de la pieza.

La fuerza coercitiva aumenta cuando la porosidad es baja y los carburos son pequeños, mientras que si los carburos son de mayor tamaño y hay poros la fuerza coercitiva disminuye [45]. Al disminuir el tamaño de los carburos WC estarán más dispersos en la matriz Co y se requerirá mayor fuerza para anular todos los nodos magnéticos. Por lo general un mayor valor de fuerza coercitiva corresponde con una mejora en sus propiedades mecánicas.

De esta manera se realiza el control de calidad de las piezas de carburo cementado convencional en la industria. Es importante conocer en un carburo con matriz metálica alternativa si se puede emplear la misma técnica como ensayo no destructivo.

En la Figura 1.12 se muestra la variación de la dureza y la tenacidad, así como de la saturación magnética y la fuerza coercitiva, con el porcentaje de C en un material tipo metal duro: WC-10%FeNi de matriz martensítica [44]. En el centro de la gráfica se encuentra la región de dos fases (región verde) situada en porcentajes de C entre 5,5 y 5,62% de C. Para composiciones con un porcentaje inferior de C se formará la fase η y con porcentajes superiores precipitará grafito (regiones rojas).

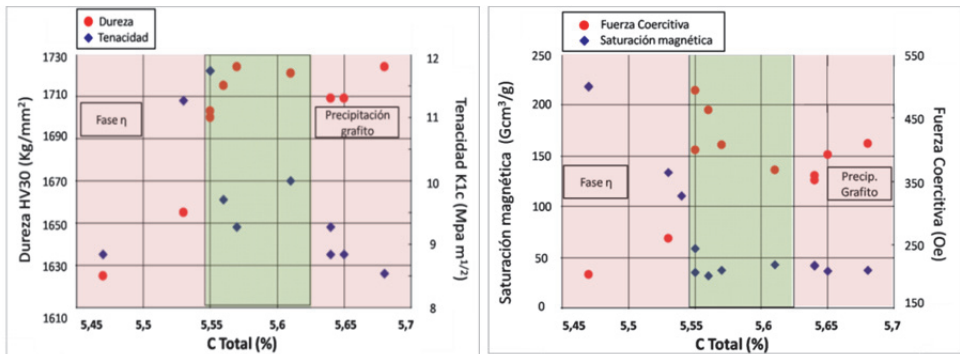


Figura 1.12. a) Variación de la dureza y la tenacidad con el porcentaje de C. b) Variación de la saturación magnética y la fuerza coercitiva con el porcentaje de C de un carburo cementado matriz aleación de Fe Martensítica [44].

El valor mayor de dureza se encuentra dentro de la región de dos fases cerca del borde de la fase η , y los mayores valores de tenacidad también se encuentran dentro de esta región. A medida que aumenta el porcentaje de C disminuye la saturación magnética. El mayor valor de la fuerza coercitiva se encuentra dentro de la región de dos fases cerca del borde de la fase η , en el mismo punto en el que se alcanza el mayor valor de dureza.

Esto hace que la medida de las propiedades magnéticas se pueda utilizar como parámetro de control de calidad a nivel industrial en este carburo cementado matriz base Fe martensítica. Sin embargo, no ocurre lo mismo cuando la matriz no es martensítica.

En la Figura 1.13 se muestra la variación de dureza y tenacidad, así como de la saturación magnética y la fuerza coercitiva, con el porcentaje de C en un metal duro tipo WC-7,5%FeCoNi (40/20/40) matriz austenítica (BCC) [46]. En ella también se aprecia una variación de la dureza con el porcentaje de C, encontrando el mayor valor fuera de la región de dos fases, en la región en la que precipita el grafito; igualmente el mayor valor de la tenacidad tampoco se encuentra dentro de la región de dos fases, sino en la zona en la que se forma la fase η .

La saturación magnética aumenta al aumentar el porcentaje de C, es decir, varía de manera opuesta a como lo hacía en una matriz martensítica, y su mayor valor no se encuentra dentro de la región de dos fases. Además no se aprecia un cambio significativo en la fuerza coercitiva al variar el porcentaje de C por lo cual no sería posible una inspección mediante medida de propiedades magnéticas a nivel industrial.

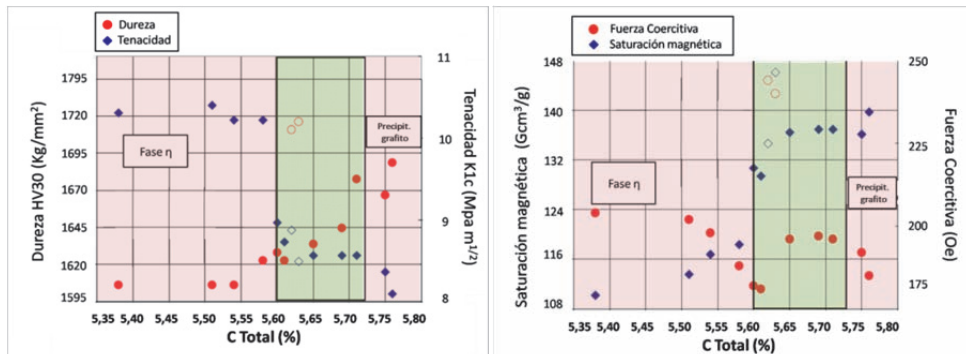


Figura 1.13. a) Variación de la dureza y la tenacidad con el porcentaje de C. b) Variación de la saturación magnética y la fuerza coercitiva con el porcentaje de C de un carburo cementado matriz aleación de Fe Austenítica [46].

1.2.4 Metal duro con matriz base Fe comercial en la actualidad.

La Figura 1.14 muestra las diferentes patentes comerciales según su composición de Co, Fe y Ni. La primera patente de Kennametal en 1997 [47] presenta una composición con un porcentaje de Co entre 40% y 90%, mientras que la siguiente patente del año 2000 de la compañía H. C. Starck [48] muestra una composición de Fe y Ni sin la presencia de Co. Además existen otros carburos cementados matriz aleación de Fe como la de Widia que abarca un amplio intervalo de composición: 10-90Co; 10-90Fe; 10-90Ni,[49]; y de Stark,

[50] y [51], de composiciones: 0-30Co; 10-30Fe; 70-80Ni y 0-90Co; 0-70Fe; 30-100Ni, respectivamente.

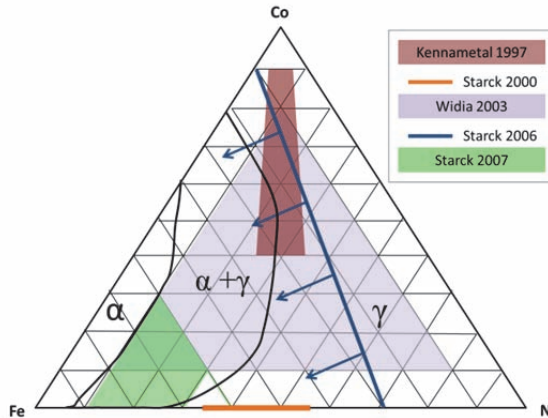


Figura 1.14. Patentes comerciales de carburo cementado matriz aleación de Fe en relación a la composición Fe-Ni-Co [2].

Hasta ahora se ha presentado ejemplos de propiedades, precio y toxicidad de materiales tipo carburo cementado con matrices base Fe competitivas con el convencional carburo cementado, WC-Co. Además se han presentado algunos materiales comerciales tipo metal duro con matriz Fe. Sin embargo, una pregunta se queda en el aire: *¿Por qué el metal duro con matriz base Fe no se ha extendido en mayor medida para reemplazar al carburo cementado convencional?* Las razones pueden estar relacionadas con los siguientes aspectos:

- Sistemas multifase:

El Fe proporciona, dependiendo de las condiciones de procesamiento y composición, diferentes fases, ferrita, austenita o martensita. Esto supone un inconveniente debido a que el material puede sufrir una transformación de fase en servicio.

- Sistemas multicomponente:

Las matrices alternativas que se han propuesto hasta ahora presentan dos o tres metales en su composición, además, en algunos casos se añaden otros compuestos para inhibir el crecimiento de grano. Estos sistemas multicomponente dificultan el procesamiento.

- Control de calidad:

Un material alternativo se debe ajustar a las condiciones de procesamiento del convencional carburo cementado. En la producción del carburo cementado se utiliza la medida de las propiedades magnéticas como ensayo no destructivo en el control de calidad.

En el caso de los carburos cementados matriz base Fe este control de calidad no podrá realizarse de manera universal debido a que solo presentan magnetismo aquellos con en cuya microestructura presenten fase ferromagnética.

1.3 Cermets.

1.3.1 Descripción y características generales.

Los cermets son materiales compuestos metal-cerámica que presentan como fase cerámica principalmente TiC o TiCN y las matrices metálicas más utilizadas son Ni y/o Co; además, se añaden carburos de elementos de transición como WC, TaC, NbC, VC ó Mo₂C para mejorar propiedades concretas.

Hoy en día existen principalmente dos tipos de cermets: cermets base TiC y cermets base TiCN. Los cermets base TiCN presentan superior dureza a alta temperatura, mayor resistencia a rotura, superior resistencia a la oxidación, y superior resistencia a la oxidación que los cermets base TiC (Tabla 1.9) [52].

Tabla 1.9. Comparación de propiedades de cermets base TiC y cermets base TiCN a alta temperatura [52].

Cermet	Microdureza (1000 °C) (kg·mm ⁻²)	Resistencia a rotura (900 °C) (MPa)	Ganancia de masa (1000 °C) (mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)	Conductividad térmica (1000 °C) (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Base TiC	500	1050	11,8	24,7
Base TiCN	600	1360	1,6	42,3

Además durante el mecanizado con herramientas de cermets base TiCN es más difícil la formación de capas de oxidación, formación de cráteres o rotura de bordes en comparación con los cermets base TiC. Así gradualmente los cermets base TiCN están sustituyendo a los cermets base TiC [53].

Los cermets base TiCN presentan menor densidad y coste que el carburo cementado. Se presentan como un material prometedor dentro de la industria de la fabricación de herramientas de corte debido a su alta dureza que mantiene al aumentar la temperatura, baja reactividad con aceros y otros metales, resistencia al desgaste o resistencia a la oxidación y, especialmente, por su alta conductividad térmica. (Esta última propiedad es importante debido a que una baja conductividad térmica provoca gradientes de temperatura en la herramienta que dan lugar a grietas producidas por el choque térmico [52].

La combinación de estas propiedades confiere al cermet una mayor velocidad de corte, una mejora en la superficie de acabado, un excelente control de la viruta y la tolerancia y una gran precisión dimensional en las piezas de trabajo [54, 55]. Sin embargo, los cermets muestran bajos valores de tenacidad comparados con los valores de tenacidad del metal duro [52, 56-58]. En la Tabla 1.10 se comparan los valores medios de dureza y tenacidad de cermets y carburos cementados.

Tabla 1.10. Valores de dureza y tenacidad en metal duro y cermet base TiCN [59]

	Carburo cementado (WC-Co)	Cermets base TiCN
Dureza (GPa)	13-14	16-17
Tenacidad (MPa m ^{1/2})	9-16	6-13

1.3.2 Evolución de los cermetes en el tiempo.

Los cermetes surgieron derivados del carburo cementado por la necesidad de mejorar la resistencia de las herramientas y poder ser empleados en la industria del acero [60]. La primera patente de materiales tipo cermet [61] data del año 1931, poco después de la patente de Schröter de 1923 del carburo cementado, WC-Co [14].

Este primer cermet presentaba en su composición TiC-Mo₂C y matriz metálica de Ni (10-15 % en peso). Fue el punto de partida para el desarrollo de sistemas multicarburo y a partir de este primer cermet se han desarrollado diversas composiciones. En la Figura 1.15 se muestra la evolución de los cermetes en el tiempo [60-62]

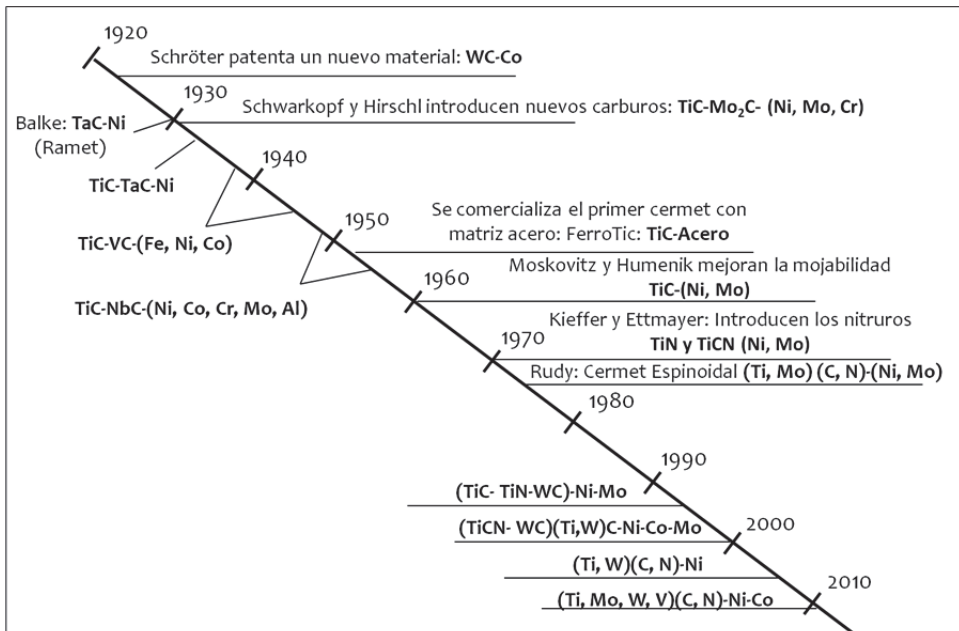


Figura 1.15. Evolución de cermetes desde 1923 hasta la actualidad [60].

En 1937 apareció la segunda patente de cermetes, este material fue llamado Ramet, estaba formado por TaC y como metal Ni en proporción 3-15 % en peso [63]. En la patente también se especificó la posibilidad de utilizar otros metales, tales como Fe, Co, Mn, Cr, Pd, Pt...

Poco después la empresa Siemens AG produjo el material TiC-TaC-Ni. La empresa Plansee entre los años 1938-1945 introdujo junto con TiC un nuevo carburo, VC, con diferentes metales, Fe, Ni y Co.

A finales de los años 50 que Moskowitz y Humenik de Ford Motor Company introdujeron en los EEUU materiales base TiC utilizando como metales Ni y Mo, ó Ni y Mo₂C [64]. Estos materiales se diferenciaban de los patentados por Schwarzkopf en que utilizaban como material de partida TiC y Mo, los cuales durante el procesado forman la solución sólida (Ti, Mo)C alrededor de las partículas de TiC, de esta manera consiguieron mejorar la

mojabilidad del TiC y, por lo tanto sus propiedades. La resistencia mecánica de esta generación fue muy superior a la de los primeros cermets, pero incluso pasados los años, la fiabilidad de la herramienta todavía seguía siendo un problema debido a que la fragilidad de las aleaciones limitaba su aplicación.

Hasta el final de los años 60 los nitruros y carbonitruros de los metales de transición no eran considerados en los metales duros convencionales y en los cermets debido a su baja mojabilidad con metales. Sin embargo, en 1968-1970 Kieffer et al. [65] demostraron que los nitruros y carbonitruros se podían utilizar como fase dura en la fabricación de cermets. Su trabajo mostró que la mojabilidad podía ser mejorada con la adición de Mo y/o Mo_2C a la matriz metálica igual que en cermets con TiC. En este caso, los resultados de tenacidad y dureza fueron comparables a los de los materiales para herramientas comerciales de TiC- Mo_2C -Mo-Ni. Su comportamiento de corte, respecto a desgaste y resistencia a la formación de cráteres, se consideró prometedor, aunque la resistencia a la deformación térmica en la superficie de corte era ligeramente inferior.

Poco después del trabajo de Kieffer, en 1974, Rudy publicó un estudio en el que concluyó que la mejora de la mojabilidad por la adición de Mo y/o Mo_2C entre TiCN y la matriz de Ni se producía por la formación de la solución sólida alrededor de las partículas de TiCN. (Ti, Mo) (C, N).

Tras la investigación de Rudy se patentaron diferentes sistemas multicomponente como por ejemplo. TiC-TiN-WC- Mo_2C -VC-(Ni, Co) en 1975 por la compañía Kyocera; TiC- Mo_2C -(Ni, Mo, Al) en 1977-80 por la compañía Ford Motor; (Ti, Mo, W) (C,N)-(Ni, Mo, Al) en los años 1980-83 por la compañía Mitsubishi y (Ti, Ta, Nb, V, Mo, W) (C, N)-(Ni, Co)- Ti_2AlN [60].

A partir de la década de los 80 debido al desarrollo industrial aumentó la producción de cermet a nivel mundial, especialmente en Japón. Hasta la fecha se han realizado grandes avances y ampliado el rango de aplicaciones. En los años siguientes se ha continuado estudiando estos materiales e investigando diferentes combinaciones de refuerzos cerámicos y matrices metálicas con el fin de mejorar las propiedades de los materiales para la fabricación de herramientas de corte.

Hoy en día los cermets base TiCN se utilizan principalmente como herramientas de corte. Se aplican en operaciones de acabado y semi-acabado de alta velocidad de aceros al carbono y aceros inoxidables. También se puede utilizar en el mecanizado de aceros y aleaciones de Fe fundido. Debido a sus excelentes propiedades a temperaturas elevadas y a su baja densidad también han sido aplicados como piezas refractarias de motores de aviones, motores de turbinas y los motores diesel Además, en el campo de petróleo y la minería se utilizan, no solo en herramientas de excavación, sino también boquillas de oleoductos y aceleradores.

En la actualidad las investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas técnicas de procesado con el fin de minimizar costes y mejorar propiedades, en la disminución del tamaño de partícula y en la búsqueda de nuevas composiciones que permitan diseñar materiales específicos para cada aplicación.

1.3.3 El refuerzo cerámico: Carbonitruro de Titanio

El Carbonitruro de Titanio es una solución sólida de TiC y TiN. Estos dos compuestos binarios presentan una solubilidad completa y se combinan formando la solución sólida subestequiométrica: $Ti(C_{1-x}N_x)$, donde $0 \leq x \leq 1$. Su estructura es Cúbica Centrada en Caras (FCC) tipo NaCl y pertenece al grupo espacial Fm-3m. El Ti ocupa las posiciones FCC; y el C y el N se sitúan de manera arbitraria en las posiciones octaédricas como se observa en la Figura 1.16 [66].

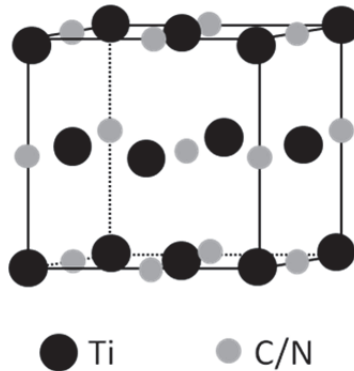


Figura 1.16: Estructura FCC tipo NaCl del Carbonitruro de Titanio [66]

Las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del Carbonitruro de Titanio, $Ti(C_{1-x}N_x)$, se encuentran en valores intermedios entre las del TiC y las del TiN; de manera que varían con la estequiometría del compuesto. Algunas de las propiedades de estos dos compuestos binarios se pueden observar en la Tabla 1.11.

Tabla 1.11. Propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de TiC y TiN [67, 68]

	TiC	TiN
Peso molecular (g/mol)	59,9	61,9
Parámetro de red (Å)	4,32	4,24
Densidad (g/cm ³)	4,91	5,39
Entalpía de disociación (KJ/mol)	423	476
Punto de fusión (°C)	3067	2950
Conductividad térmica (W/mK)	17-24	29
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	7,4	9,3
Resistividad eléctrica (μΩ·cm)	68	20
Susceptibilidad magnética (emu/mol)	-7,5	38
Dureza Vickers (GPa)	28-35	18-21
Módulo de Young (GPa)	414-510	250

En conclusión, el TiCN posee las propiedades de ambos, TiC y TiN: alta dureza, alto punto de fusión, alta resistencia a la corrosión, excelente resistencia al desgaste, buena estabilidad química, alta conductividad térmica y eléctrica.

1.3.4 Microestructura *core/rim* de cermets base TiCN.

Los cermets base TiCN presentan reacciones durante la sinterización que reflejan en una compleja microestructura, en la cual las partículas de TiCN muestran una estructura conocida como *core/rim*.

El núcleo de las partículas de TiCN (*core*) consiste en TiCN sin disolver y alrededor de este núcleo crece la llamada zona *rim*, la cual consiste en la solución sólida (Ti, M)(C, N) formada por los metales presentes en la matriz (W, Mo, V, Ta, Nb...) con el TiCN.

En algunos casos la zona *rim* presenta dos subzonas, una interior más rica en metales pesados y otra exterior. Este tipo de microestructura se denomina *core/rim de grano regular*, mientras que si la zona exterior sólo presenta una composición la microestructura se llama *core/rim de grano inverso*, ambas microestructuras se pueden observar en la Figura 1.17 [69].

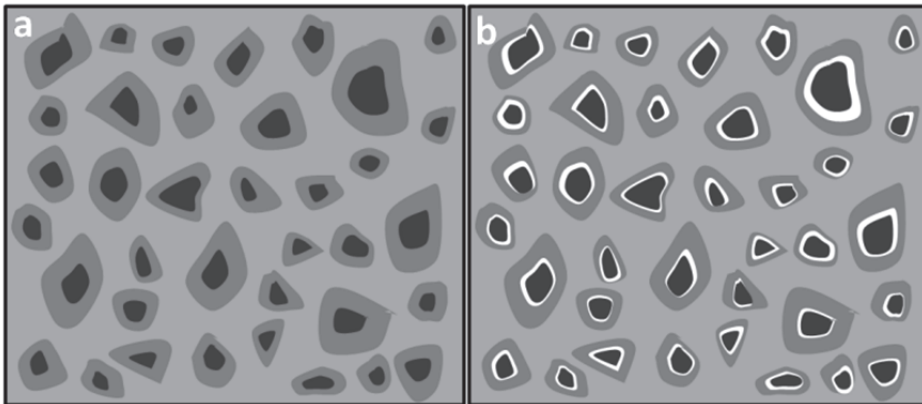


Figura 1.17. Microestructura *core/rim* de grano inverso (a) y grano regular (b) típica de las partículas de refuerzo en cermet base TiCN [69].

La formación de la microestructura *core/rim* ha sido ampliamente estudiada y está aceptado que el mecanismo de formación es un mecanismo de disolución-precipitación de las partículas de refuerzo en la matriz metálica [70, 71], y no una descomposición como propuso Rudy [72] o formada por la difusión de los elementos de la matriz a las partículas de refuerzo como propusieron Moskowitz et al. [36].

Durante la sinterización en estado sólido (SSS) se forma la fase *rim* interior mediante la disolución parcial de las partículas de refuerzo en la matriz sólida. Los átomos disueltos son transportados a través de la matriz y reprecipitan alrededor de las partículas de refuerzo no disueltas. En este punto de la sinterización en estado sólido todavía hay porosidad y se asume que la actividad del nitrógeno es muy baja por lo que esta fase está enriquecida en metales duros y empobrecida en N [73].

Durante la sinterización en fase líquida (LPS), de nuevo ocurre una disolución-precipitación alrededor de las partículas de refuerzo, y en esta etapa ya no hay porosidad, por lo tanto aumenta la actividad de nitrógeno, enriqueciendo esta fase *rim* exterior de N y empobreciéndola de metales pesados e inhibiendo el crecimiento del tamaño de grano [71].

La microestructura de grano inverso se forma cuando no hay disolución de las partículas de refuerzo por parte de la matriz durante la sinterización en estado sólido y sólo ocurre el mecanismo de disolución precipitación en fase líquida.

1.3.5 Propiedades y su relación con la microestructura *core/rim*.

Existen un gran número de trabajos en los que estudia la influencia de la microestructura *core-rim* en las propiedades de los cermets base TiCN. La mayoría de ellos concluyen que la formación de la solución sólida (Ti, M)(C,N) alrededor de las partículas de TiCN mejora la mojabilidad entre la fase cerámica y la matriz metálica mejorando la unión entre ambas fases, y, además, inhibe el crecimiento de las partículas de refuerzo y evita la aglomeración de las mismas.

La consecuencia de la obtención de microestructuras más finas con una mejor unión entre matriz y refuerzo es el aumento de la dureza y de la tenacidad. Sin embargo, cuando el espesor de la fase *rim* es superior a 0,5 μm la tenacidad disminuye de manera brusca [74]. Esto se debe a que durante la aplicación en servicio del material se crea una tensión entre el núcleo (*core*-TiCN) y el exterior (*rim*-(Ti, M)(C,N)) de la partículas de refuerzo, lo que provoca la iniciación y propagación de la grieta durante las operaciones de corte deteriorando el comportamiento del material [75, 76].

En los últimos años algunos investigadores han buscado la manera de evitar este deterioro en el comportamiento provocado por la microestructura *core/rim* sin perder los altos valores de dureza. La manera que han encontrado es el procesado de estos materiales a partir de polvos prealeados de (Ti, M)(C,N), debido a que las partículas de estos polvos prealeados y las partículas de la matriz metálica presentarán un menor gradiente de concentración de metales y, por lo tanto, se reducirá el transporte de los átomos para formar la solución sólida [77, 78]. Otra manera de procesar cermets con refuerzo (Ti, M)(C,N) es utilizando técnicas que permitan la formación de las partículas de refuerzo *in situ* como por ejemplo la técnica induced self-sustaining reaction (MSR) [79]

A estos materiales se les ha llamado cermets de solución sólida completa (Completed Solid Solution, CSS). Su particularidad radica en que mientras que los carburos, nitruros y carbonitruros puros tienen varios sistemas de deslizamiento (Figura 1.18), las estructuras de solución sólida completa (CSS) son más complejas y presentan muy pocos o ningún sistema de deslizamiento [59].

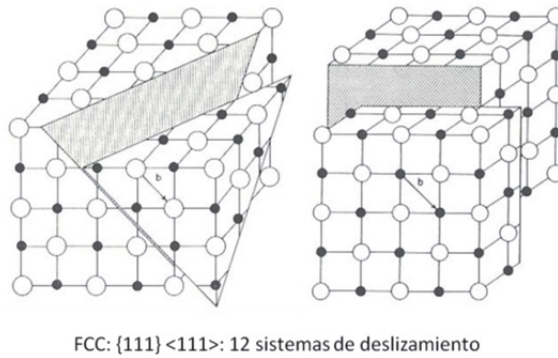


Figura 1.18. Sistemas de deslizamiento en estructuras FCC.

Sin embargo, algunos estudios como los de Park [80, 81] en los que se han sinterizado cermetes de solución sólida completa, sin microestructura *core/rim*, estos han alcanzado valores superiores de tenacidad, 12-13 MPa m^{1/2}, pero se han alcanzado valores inferiores de dureza, 11-12 GPa, comparado con los valores típicos de los cermetes, 6-9 MPa m^{1/2} y 14-17 GPa, respectivamente.

1.3.6 Parámetros que influyen en la microestructura *core/rim*.

a) Influencia del contenido de carbono.

El contenido de carbono en la matriz de cermetes base TiCN juega un papel importante en la microestructura y propiedades de los cermetes ya que rige diversos parámetros como:

- Favorece la disolución de elementos pesados en la matriz metálica [82].
- Promueve el mecanismo disolución-precipitación durante la sinterización, es decir, facilita la formación de fases sólidas (Ti, M)(C, N) [83, 84].
- Influye en la estequiometría del Ti(C_xN_{x-1}).

La estequiometría del Ti(C, N) es sensible a cambios de presión y temperatura [68] de manera que durante la sinterización se produce la pérdida de C o N dejando una estructura sub-estequiométrica. Es importante conocer la variación de la composición del TiCN debido a que el ratio C/N tiene una gran influencia en las propiedades finales del cermet [85-88].

Un aumento en el porcentaje total de C en el cermet corresponde con un aumento del ratio C/N en el TiCN y una menor cantidad relativa de nitrógeno y, como se ha explicado antes, el nitrógeno inhibe el crecimiento de grano de las partículas de refuerzo porque evita la difusión de los elementos presentes en la matriz para formar la fase *rim*, por lo tanto inhibe el crecimiento de grano [89].

b) Influencia de los carburos secundarios.

Por lo general la adición de carburos secundarios se realiza para mejorar la mojabilidad entre matriz y refuerzo mejorando así la unión entre estas dos fases. Los carburos secundarios más comunes son WC, VC, NbC, Cr₃C₂, TaC, Mo₂C...

Todos estos carburos comparten la característica de presentar una baja entalpía de formación (Tabla 1.12) [52]; esta baja estabilidad permite su disolución durante la sinterización.

Tabla 1.12. Entalpía de formación de los carburos secundarios utilizados en cermets [52].

Carburos	TaC	NbC	VC	Cr ₃ C ₂	TaC	Mo ₂ C
Entalpía de formación (KJ/mol)	-183,7	-142,3	-126,4	89,7	-35,1	-17,6

- WC y Mo₂C: Mejoran la mojabilidad entre las fases porque forman la solución sólida (Ti, M)(C, N) alrededor de las partículas de TiCN, dando lugar a la estructura *core-rim*, así se obtienen microestructuras finas con buena unión entre matriz y refuerzo. Esto se traduce en un aumento de la tenacidad, de la resistencia y de la dureza. Pero si el porcentaje de WC es superior 20 % o el de Mo₂C a 15 %, se forma un anillo (rim) de mayor espesor y empeoran las propiedades del cermet [90-92].
- TaC y NbC: También forman solución sólida alrededor de TiCN pero al presentar estructura cúbica al igual que el TiCN la fracción en volumen en el anillo puede ser superior. La adición de estos carburos aumenta la deformación plástica y la dureza a alta temperatura del cermet. Pero porcentajes superiores al 10 % en peso aumentan la porosidad de la pieza disminuyendo la dureza y tenacidad del cermet.
- VC y Cr₃C₂: la solubilidad de estos carburos es superior en la matriz metálica que el TiCN. Al estar disueltos en la matriz inhiben el crecimiento del núcleo de las partículas de refuerzo [93, 94].

1.3.7 El hierro como matriz metálica en cermets.

Las matrices convencionalmente utilizadas en cermets son Ni y/o Co, hasta ahora, los cermets matriz Fe no han tenido una gran incursión en la industria, los únicos cermets matriz Fe que se comercializan en la actualidad tienen como refuerzo TiC y, consecuentemente, es de este cermet del que se han realizado mayor número de investigaciones desde su primera aplicación en la década de 1950.

En un principio este material se denominó Ferro-TiC®, y en la actualidad la marca comercial de estos cermets matriz Fe es FerroTitanit®. La composición de los diferentes grados comerciales, microestructura y propiedades están reflejados en las Tabla 1.13 y Tabla 1.14 [95]. Dependiendo de la composición de la matriz férrea se pueden diseñar materiales para diferentes aplicaciones. Por lo general todos los grados presentan una buena, en algunos grados excelente, resistencia a la corrosión, además de una elevada resistencia al desgaste y una alta dureza en servicio (tras ser tratados térmicamente).

Tabla 1.13. Composición de los diferentes grados comerciales de Ferrotitanit® [95].

Grado	Composición (% en peso)						
	TiC	Cr	Mo	Ni	Co	C	Fe
C-Spezial	33	3,0	3,0	-	-	0,65	Balance
Cromoni	22	20	15,5	Balance	-	-	-
Nikro 128	30	13,5	5,0	4,0	9,0	-	Balance
Nikro 143	30	-	6,0	15	9,0	-	Balance
Titanit U	34	18	2,0	12	-	-	Balance
Titanit S	32	19,5	2,0	-	-	0,5	Balance
WFN	33	13,5	3,0	-	-	0,75	Balance

Tabla 1.14. Microestructura y propiedades de los diferentes grados de Ferrotitanit® [95].

Grado	Microestructura	Dureza en servicio	Resistencia a Flexión (MPa)	Módulo Young E (GPa)
C-	TiC + Martensita	69	1800	303
Cromoni	TiC + Austenita	54	1300	284
Nikro	TiC +Ni	62	1200	298
Nikro	TiC +Ni	63	1600	284
Titanit U	TiC + Austenita	51	1400	296
Titanit S	TiC + Martensita	67	1300	302
WFN	TiC + Martensita	69	1600	299

El TiC ha sido el carburo elegido como refuerzo en cermetes matriz Fe por sus propiedades como alta dureza, estabilidad térmica, estabilidad química con la matriz de Fe y sobre todo por la buena mojabilidad del Fe sobre las partículas de TiC la cual se refleja en una buena unión entre la matriz metálica y las partículas de refuerzo.

Aunque el TiCN muestra superioridad en cuanto a dureza, resistencia a la rotura, resistencia a la oxidación y superior conductividad térmica frente al TiC, este material se utiliza como refuerzo de cermetes matriz Fe en muy pocas investigaciones [96-98].

La razón principal por la que el TiCN no se utiliza en cermetes matriz Fe es la baja mojabilidad que presenta el Fe sobre las partículas de TiCN [99] la cual dificulta su procesamiento y la dispersión homogénea de las partículas de refuerzo. Para solventar esta limitación en los trabajos previos de Fe/TiCN se utilizan dos estrategias:

- Procesado de los cermetes por reacción directa de FeTi con C y N [99].
- Adición de carburos secundarios para mejorar la mojabilidad al igual que en cermetes con matriz convencional.

Esta segunda estrategia es la más utilizada, la adición de carburos como el Mo₂C mejora la sinterabilidad del cermet y sus propiedades. En la Tabla 1.15 se encuentra un ejemplo de cómo los carburos secundarios mejoran las propiedades del cermet [98].

La adición de Mo₂C mejora notablemente la densidad y dureza del cermet, y produce un ligero aumento en la resistencia a fractura. Además disminuye la saturación magnética lo

cual indica el mayor porcentaje de fase dura en el cermet. El cermet al que se le añade carburo secundario presenta una mayor fuerza coercitiva, es decir, presenta un menor engrosamiento de las partículas de refuerzo y una dispersión más homogénea.

Tabla 1.15. Efecto de la adición de carburos secundarios en cermets Fe/TiCN.

	TiCN-20Fe	TiCN-15Mo ₂ C-20Fe
Densidad relativa (%)	96,4	98,8
Fuerza coercitiva (kA/m)	9,4	22,4
Saturación magnética (emu/g)	26,9	18,3
Dureza (HRA)	90,1	91,4
Resistencia a fractura (MPa)	1020	1560

1.4 Bibliografía.

1. Edwards, R., ed. *Cutting tools*. 1993, The Institute of Materials: London.
2. Brookes, K., *There's more to hard materials than tungsten carbide alone*. Metal Powder Report, 2011. **66**(2): p. 36-45.
3. Roberts G. A., K.G., Kennedy R. L. , ed. *Tool Steels*. 5th ed. 1998, ASM International
4. <http://www.sandvik.coromant.com>. 2012.
5. Sani, M.F., et al., *Microstructure and cutting performance investigation of Ti(C, N)-based cermets containing various types of secondary carbides*. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2007. **47**(5): p. 768-772772.
6. Conforto, E., D. Mari, and T. Cutard, *The role of molybdenum in the hard-phase grains of (Ti, Mo)(C, N)-Co cermets*. Philosophical Magazine, 2004. **84**(17): p. 1717-1733.
7. Li, Y., et al., *Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)-Co cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(1): p. 33-40.
8. Li, Y., et al., *Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC-TiN-WC-Mo₂C-Co cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(3): p. 190-196.
9. Feng, P., et al., *Effect of VC addition on sinterability and microstructure of ultrafine Ti(C, N)-based cermets in spark plasma sintering*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **460**(1-2): p. 453-459.
10. Ettmayer, P., *Hardmetals and cermets*. Annual Review of Materials Science, 1989. **19**: p. 145-164.
11. Fernandes, C.M. and A.M.R. Senos, *Cemented carbide phase diagrams: A review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(4): p. 405-418.
12. Upadhyaya, G.S., *Materials science of cemented carbides -- an overview*. Materials & Design, 2001. **22**(6): p. 483-489.
13. Cornwall R. G., G.R.M., *WC-Co enjoys proud history and bright future*. Metal Powder Report, 1998. **53**(2): p. 32-36.
14. Schröter., K., *German Patent*. 1923.
15. Goretzki H., E.H.E., Scheuermann W., *Electronic structure of refractory carbides and its relation to wetting*. Modern developments in powder metallurgy, 1971. **4**: p. 327-337.

16. Upadhyaya, G.S. and S.K. Bhattacharya, *Sintering of submicron WC-10wt.%Co hard metals containing nickel and iron*. Materials Science and Engineering: A, 1988. **105–106, Part 1(0)**: p. 249-256.
17. Roebuck B., A.E.A., *Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals*. International Materials Reviews 1988. **33(2)**: p. 90-112.
18. Ho Yi H. L., J.Y., *Modern development in Powder Metallurgy*, ed. D.A.G. U. Gummerson. Vol. 19. 1988, New York: USA Metal Powder Industries Federation
19. Betteridge, W., ed. *Cobalt and its alloys*. 1982, John Wiley & Sons: New York.
20. Cha, S.I., et al., *Mechanical properties of WC–10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001. **19(4–6)**: p. 397-403.
21. Gille, G., et al., *Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000. **18(2-3)**: p. 87-102.
22. *National Toxicology Program. Department of health and human services*. <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=03C9AF75-E1BF-FF40-DBA9EC0928DF8B15>. [cited 2012].
23. Buonocore, G., S. Perrone, and M.L. Tataranno, *Oxygen toxicity: chemistry and biology of reactive oxygen species*. Seminars in Fetal and Neonatal Medicine, 2010. **15(4)**: p. 186-190.
24. Prakash, L., *Weiterentwicklung von Wolframcarbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen-Basis-Bindelegierungen*. 1979, Technical University Karlsruhe.
25. Uhrenius, B., H. Pastor, and E. Pauty, *On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997. **15(1–3)**: p. 139-149.
26. Chaporova I. N., S.Y.A., *Investigation of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel*. Hard metal production technology and research USSR, 1964: p. 196-211.
27. Jia, K., T.E. Fischer, and B. Gallois, *Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites*. Nanostructured Materials, 1998. **10(5)**: p. 875-891.
28. Tracey, V.A., *Nickel in hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. **11(3)**: p. 137-149.
29. Bergström, M., *The Eta-carbides in the ternary system Fe-W-C at 1250 °C*. Materials Science and Engineering, 1977. **27(3)**: p. 257-269.

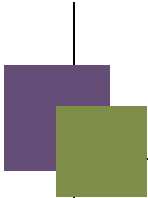
30. Davies T. J., O.A.A. *Developing matrixes for hard metals*. in *HMP92 International Conference of advances in hard materials production*. 1992. Shrewsbury: MPR Publishing services.
31. Uhrenius, B., et al., *Phase equilibria and phase diagrams in carbide systems*. Journal of Phase Equilibria, 1995. **16**(5): p. 430-440.
32. Sigl L. S., S.K.A., *TiB₂-based cemented borides - A new generation of hardmetals*. Powder Metallurgy International, 1991. **23**(4): p. 221-224.
33. Wittmann, B., W.-D. Schubert, and B. Lux, *WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002. **20**(1): p. 51-60.
34. Agte, C., Neue Hütte, 1956. **1**: p. 333.
35. Moskowitz, D., M.J. Ford, and M. Humenik, *High-strength tungsten carbides*. International Journal of Powder Metallurgy, 1970. **6**(4): p. 55-&.
36. Moskowitz D, H.M., *Cemented titanium carbide cutting tools*. Modern developments in powder metallurgy, 1966. **3**.
37. Meredith, B. and D.R. Milner, *Densification mechanism in tungsten carbide-cobalt system*. Powder Metallurgy, 1976. **19**(1): p. 38-45.
38. da Silva A. G., S.W.D., Lux B., *The role of the binder phase in the WC-Co Sintering*. Materials Research, 2001. **4**(2): p. 59-62.
39. Eilling A., C.B., Gille G., Gries B., *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis (Nanoskalige Hartmetalle mit Fe-basierten Bindern)*, ed. H. Kolaska. Vol. 24. 2008: Hagen. 91-106.
40. Gries B, P.L. *Cobalt free binder alloys for hard metals: Consolidation of ready-to-press powder and sintered properties*. in *Proceedings International conference of tungsten, refractory and & hard materials VII, MPIF & APMI*. 2008. Washington.
41. Sailer, T., et al., *Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001. **19**(4-6): p. 553-559.
42. Wittmann, B., *Hardmetals based on alternative binders*. 2002, TU Wien: Viena.
43. Gries, B. *Selection criteria of Fe containing hardmetal binders for metal cutting tools*. in *Proceedings Euro PM2009*. 2009. Copenhagen: EPMA.
44. Gries B., P.L. *Acute inhalation toxicity by contact corrosion - the case of WC-Co*. in *Proceedings EURO PM2007* 2007. Shrewsbury.
45. Daoush, W.M., et al., *Effect of binder compositions on microstructure, hardness and magnetic properties of (Ta,Nb)C-Co and (Ta,Nb)C-Ni cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(4): p. 669-675.

46. Prakash L., G.B. *WC hardmetals with Iron based binders*. in *Proceedings of 17th Plansee Seminar*. 2009. Reutte (Austria).
47. Heinrich H-W, W.M., Schmidt D., Schlainkofer U., *EP 1007751 B1 A cermet having a binder with improved plasticity, a method for the manufacture and use.*, K. Inc., Editor. 1997.
48. Sandberg A., K.O., Gries B., *EP 1346074 B1 Coated cutting tool insert with iron-nickel based binder phase*, H.C. Starck, Editor. 2000.
49. Werner D. H., K.D., Dieter K., Lengauer W., Klaus R., *EP 1488020 B1 Hard metal or cermet cutting material and the use*, in Widia GMBH. 2003.
50. Starck, H.C., *DE 102006045339 B3*. 2006.
51. Stark, H.C., *DE 102007017306 A1*. 2007.
52. Zhang, S., *Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **163**(1): p. 141-148.
53. Pastor, H., *Present status and development of tool materials: part I. Cutting tools*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1987. **6**: p. 196-209.
54. Cardinal, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(3): p. 521-527.
55. Ettmayer, P., et al., *Ti(C,N) cermets -- Metallurgy and properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995. **13**(6): p. 343-351.
56. Mari, D., et al., *TiMoCN based cermets Part II. Microstructure and room temperature mechanical properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(1-2): p. 47-53.
57. Liu, N., S. Chao, and H. Yang, *Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti(C, N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(6): p. 445-452.
58. Joardar, J., S.W. Kim, and S. Kang, *Effect of nanocrystalline binder on the microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **360**(1-2): p. 385-389.
59. Kang, S. *Recent Advances in Cermet Materials and Industrial Applications*. in *World congress PM2010. Special Interest Seminar: Hard materials beyond traditional tungsten carbide hardmetals*. 2010. Florencia.
60. Ettmayer P., L.W., *Story of cermets*. Powder Metallurgy International, 1989. **21**: p. 37-38.
61. Schwarzkopf P., H.I., *160172 Austrian patent*. 1931.

62. Peng, Y., H. Miao, and Z. Peng, *Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, (0).
63. Balke, C.W., *US patent 2067166*. 1937.
64. Humenik M., M.D., *2967349 US patent* 1961.
65. Kieffer R., E.P., Freudhofmeier M., *About nitrides and carbonitrides and nitrides-based hard alloys*. Progress in Powder Metallurgy, 1971. **5**: p. 201-214.
66. Levi, G., W.D. Kaplan, and M. Bamberger, *Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)*. Materials Letters, 1998. **35**(5-6): p. 344-350.
67. Pierson, H.O., ed. *Handbook of refractory carbides and nitrides (Properties, characteristics, processing and applications)*. 1996, Noyes publications.
68. Kang, S., *Stability of N in Ti(CN) solid solutions for cermet applications*. Powder Metallurgy, 1997. **40**(2): p. 139-142.
69. Demoly, A., et al., *Effect of submicron Ti(C,N) on the microstructure and the mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(6): p. 716-723.
70. Suzuki H., H., Terada O., *Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo₂C–Ni alloys*. Journal of japanese institute of metallurgy 1981. **35** (9): p. 245-273.
71. Andrén, H.-O., *Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 209-213.
72. Rudy, E., *Constitution of ternary titanium-tungsten-carbon alloys*. Journal of the Less Common Metals, 1973. **33**(2): p. 245-273.
73. Lindahl, P., et al., *Microstructure of model cermets with high Mo or W content*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(6): p. 411-421.
74. Zhang, H., et al., *Properties of titanium carbonitride matrix cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(3): p. 236-239.
75. Jung, J. and S. Kang, *Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(CN)–xWC–Ni cermets*. Acta Materialia, 2004. **52**(6): p. 1379-1386.
76. Laoui, T., H. Zou, and O. Van der Biest, *Analytical electron microscopy of the core/rim structure in titanium carbonitride cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. **11**(4): p. 207-212.
77. Jing, W., W. Yisan, and D. Yichao, *Production of (Ti,V)C reinforced Fe matrix composites*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **454–455**(0): p. 75-79.

78. Kim, Y.K., et al., *Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti, Mo)C–Ni cermet without core-rim structure*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004. **22**(4–5): p. 193-196.
79. Chicardi, E., et al., *Inverse core–rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **31**(0): p. 39-46.
80. Park, S. and S. Kang, *Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)–Ni cermets*. Scripta Materialia, 2005. **52**(2): p. 129-133.
81. Park, S., et al., *Synthesis of (Ti, M1, M2)(CN)–Ni nanocrystalline powders*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(1–2): p. 115-121.
82. Liu, N., et al., *Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of superfine Ti(C, N)-based cermets*. Materials Characterization, 2008. **59**(10): p. 1440-1446.
83. Li, Y., et al., *Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade (Ti,W) (C,N)-Co cermets*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **206**(1-3): p. 365-373.
84. Zackrisson, J. and H.O. Andrén, *Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni) cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(4): p. 265-273.
85. Chen, L., W. Lengauer, and K. Dreyer, *Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000. **18**(2–3): p. 153-161.
86. Shangzhi, X., W. Huiping, and Z. Shuzhu, *The influence of TiN content on properties of Ti(CN) solid solution*. Materials Science and Engineering A, 1996. **209**(1-2): p. 294-297.
87. Yang, Q., et al., *Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x})*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **309**(1–2): p. L5-L9.
88. Lengauer, W., et al., *Solid state properties of group IVb carbonitrides*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(1): p. 137-147.
89. Jonsson, S., *Phase relations in quaternary hard materials*. 1993, Royal Institute of Technology Stockholm (Sweden).
90. Jun, W., et al., *Effect of WC on the microstructure and mechanical properties in the Ti(CO_{0.7}NO_{0.3})–xWC–Mo₂C–(Co, Ni) system*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(1): p. 9-13.
91. Jin Z.B., L.N., Zhang B., Li Q.L., , *Influence of WC content on microstructure and mechanical properties of ultrafine TiCN-based cermets*. . Cemented carbide, 2010. **27**: p. 269-273.

92. Zhou, S.Q., et al., *Effect of Mo and Mo₂C on the microstructure and properties of the cermets based on Ti(C,N)*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008. **21**(3): p. 211-219.
93. Wan, W., et al., *Effects of Cr₃C₂ addition on the corrosion behavior of Ti(C, N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **31**(0): p. 179-186.
94. Zhan, B., et al., *Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(5): p. 1096-1105.
95. www.ferro-titanit.com.
96. Gordo, E., Gómez, B., Ruiz-Navas, E.M., Torralba, J.M., *Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe-TiCN composite powders*. Journal of Materials Processing Technology
2005. **162-163**: p. 59-64.
97. Gómez, B., A. Jiménez-Suarez, and E. Gordo, *Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 360-366.
98. Guo, Z., et al., *Microstructure and properties of Ti(C,N)-Mo₂C-Fe cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(4): p. 781-783.
99. Umanskii, A.P., *Titanium carbonitride composite with iron chromium binder*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2001. **40**(11-12): p. 637-640.



Capítulo 2

Motivación y objetivos

2.1.	Motivación.	45
2.2.	Objetivos.	46
2.3.	Bibliografía.	47

2.1. Motivación.

El material utilizado por excelencia en la fabricación de herramientas de corte es el carburo cementado o metal duro, genéricamente WC-Co. Sin embargo, en los últimos años existe un gran interés por la búsqueda de alternativas para la sustitución de este material, impulsado por el elevado y fluctuante coste del Co reflejo de su escasez de recursos (representa el 0,003 % de la corteza terrestre), aunque, sin duda, la mayor preocupación de la industria es la toxicidad del carburo cementado.

En el año 2011 el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos ha incluido en su informe anual de sustancias carcinógenas al carburo cementado (tanto en polvo como en estado sinterizado) [1]; en Europa sus niveles máximos de concentración en el trabajo han sido restringidos a 5 mg/m³ para el W y a 0,01-0,1 mg/m³ para el Co [2]; en España el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo (INSHT) también ha restringido los valores límite de exposición (VLE) a 5 mg/m³ para el W y 0,02 mg/m³ para el Co [3].

Los materiales tipo cermet reforzados con TiCN se presentan como una alternativa al convencional carburo cementado debido a su menor densidad y coste. Son competitivos en cuanto a propiedades mecánicas porque, aunque muestran una menor tenacidad que los carburos cementados, presentan superioridad en dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la oxidación, propiedades que se reflejan en una mayor velocidad de corte, una mejora en la superficie de acabado, un excelente control de la viruta y una gran precisión dimensional en las piezas de trabajo [4-7].

Las matrices metálicas convencionalmente utilizadas en cermets son Ni y Co, lo que supone también un problema en cuanto a coste y toxicidad, no solo por la toxicidad del Co, sino que también la legislación europea REACH clasifica al Ni como elemento potencialmente cancerígeno y prohíbe su uso en forma de partículas [8, 9].

Por similitud en número atómico se propone al Fe como matriz metálica alternativa a las convencionales Ni y/o Co presentes en cermets y carburo cementado. El Fe es un material más barato, menos tóxico y con mayor cantidad de recursos y, además, puede ser endurecido mediante tratamiento térmico. La desventaja que presenta el uso de Fe como matriz metálica en cermets reforzados con TiCN es la poca mojabilidad entre fases durante la sinterización en fase líquida, lo que no solo dificulta su procesamiento, sino que tiene una clara influencia en las propiedades finales del material.

Existen trabajos en los que se afirma que en cermets base TiCN, con Ni y Co como matriz, algunos elementos o compuestos como Mo, Cr, Mo₂C o WC mejoran la mojabilidad entre matriz y refuerzo [10, 11]. No obstante, no existe ningún trabajo que estudie de manera sistemática la influencia de estos elementos y compuestos en la mojabilidad, y en particular utilizando Fe como matriz.

Otro de los aspectos que puede influir en la mojabilidad entre fases del cermet Fe/TiCN es el contenido de carbono, pero su influencia va más allá de la mojabilidad. El contenido de carbono, tanto en carburos cementados como en cermets, tiene una fuerte influencia en la solubilidad de los elementos presentes en el material y, además, si la matriz metálica es Fe la influencia del contenido de carbono es aún mayor.

Todas estas variaciones en la composición influirán en las propiedades finales de los materiales lo que hace necesario un estudio en profundidad de la influencia de la composición en la microestructura y propiedades de los materiales sinterizados.

2.2. Objetivos.

Este estudio pretende ser una base para conocer la viabilidad de materiales compuestos de matriz férrea y refuerzo de TiCN para ser utilizados en la fabricación de herramientas de corte y conformado en comparación con otros materiales comerciales utilizados para tal fin. Para alcanzar este objetivo se plantea:

1. Conocer la influencia de la composición de la matriz en cuanto a elementos de aleación y contenido de carbono en la microestructura y propiedades del material final. Siendo el procesado de estos materiales mediante sinterización en fase líquida es importante entender la influencia de la composición en la temperatura de formación de fase líquida así como en la mojabilidad entre la fase metálica y la fase cerámica.
2. Entender los mecanismos de sinterización de los cermets y la formación de las microestructuras que permitan relacionar la composición y microestructura con las propiedades finales del material.
3. Conocer el comportamiento a oxidación del material tanto en estado sinterizado como tratado térmicamente, y comparar con materiales comerciales utilizados en la industria de la fabricación de herramientas de corte.
4. Conseguir microestructuras finas y homogéneas con buena dispersión de las partículas cerámicas.

2.3. Bibliografía.

1. USA, *12th Report on carcinogens*. 2011, Health and human services department
2. W. Lengauer, R.K., S. Wagner, *Alternative binder materials for hardmetals*, in *World congress PM2010. Special Interest Seminar: Hard materials beyond traditional tungsten carbide hardmetals*. 2010: Florencia.
3. *Informe sobre el límite de exposición profesional para agentes químicos en España*. 2011, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Ministerio de Trabajo e Inmigración.
4. Cardinal, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(3): p. 521-527.
5. Ettmayer, P., et al., *Ti(C,N) cermets -- Metallurgy and properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995. **13**(6): p. 343-351.
6. Mari, D., et al., *TiMoCN based cermets Part II. Microstructure and room temperature mechanical properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(1-2): p. 47-53.
7. Liu, N., S. Chao, and H. Yang, *Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti(C, N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(6): p. 445-452.
8. *EU Carcinogen directives 90/394/EEC and 91/322/EEC*. EU Official Journal of the European Union.
9. Henderson, R.G., et al., *Acute oral toxicity of nickel compounds*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2012. **62**(3): p. 425-432.
10. Mari, D., et al., *TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(1-2): p. 37-46.
11. Umanskii, A.P., *Titanium carbonitride composite with iron chromium binder*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2001. **40**(11-12): p. 637-640.



Capítulo 3

Materiales, técnicas experimentales y metodología

3.1	Esquema del trabajo experimental.....	51
3.2	Materiales.	52
3.3	Estudio previo al procesado.	54
3.3.1	Cálculo de diagramas de fase.	54
3.3.2	Estudio de mojabilidad.	54
3.4	Procesado.....	58
3.4.1	Etapa de mezcla.	58
3.4.2	Consolidación de polvos.	60
3.4.3	Tratamientos térmicos.	63
3.5	Caracterización de polvos.	65
3.5.1	Análisis de tamaño de partícula	65
3.5.2	Análisis químico.....	65
3.5.3	Medida de densidad.....	66
3.5.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	66
3.5.5	Difracción de rayos X (DRX).	66
3.5.6	Análisis térmico	68
3.6	Caracterización de piezas sinterizadas.....	69
3.6.1	Medida de densidad.....	69
3.6.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	69
3.6.3	Difracción de rayos X (DRX).	70
3.6.4	Espectroscopía mecánica.	70
3.6.5	Espectroscopía Mössbauer	72
3.6.6	Microscopía electrónica de transmisión	74
3.6.7	Caracterización magnética	75
3.6.8	Medida de dureza	76
3.6.9	Medida de tenacidad	76
3.7	Comportamiento a oxidación.....	78
3.7.1	Horno.....	78
3.7.2	Termogravimetría.....	78
3.8	Bibliografía.	79

3.1 Esquema del trabajo experimental.

El esquema del trabajo experimental que se ha llevado a cabo en esta investigación está reflejado en la Figura 3.1. En primer lugar se ha realizado el estudio de la influencia de la composición de la matriz atendiendo a los elementos de aleación y al contenido de carbono, el cual incluye el estudio termodinámico de los diferentes sistemas elegidos y la medida de ángulo de contacto entre fases a alta temperatura (estudio de mojado).

La consolidación de las piezas se ha realizado, principalmente, a través de la vía pulvimetalúrgica convencional, es decir, mezcla, compactación uniaxial y sinterización. Sin embargo, con el objetivo de afinar la microestructura de las piezas, la etapa de mezcla también se ha realizado mediante molienda mecánica y la etapa de sinterización utilizando la técnica Spark Plasma Sintering (SPS).

La caracterización microestructural de los materiales ocupa una parte importante del trabajo, para la cual se ha utilizado la combinación de diversas técnicas. Además se han evaluado propiedades físicas y mecánicas de los materiales estudiados, así como su comportamiento a la oxidación.

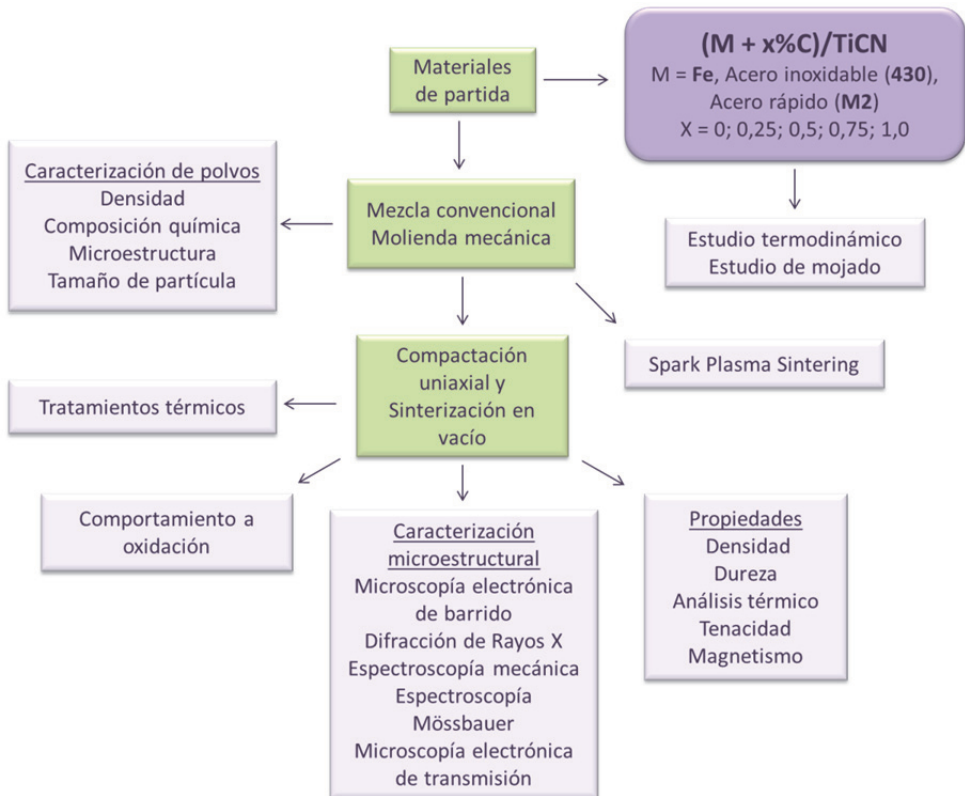


Figura 3.1. Esquema general del proceso experimental.

3.2 Materiales.

Para estudiar la influencia de la composición de la matriz en cermets base Fe se han utilizado tres polvos comerciales como matriz metálica: 1) Fe carbonilo como matriz de referencia, 2) acero inoxidable (430L) para estudiar la influencia de la presencia de Cr y 3) acero rápido (M2) el cual cuenta en su composición con los elementos de aleación W, Mo, Cr y V. Los dos últimos son polvos prealeados comerciales que han sido fabricados por atomización en gas y presentan una morfología esférica como se aprecia en la Figura 3.2.

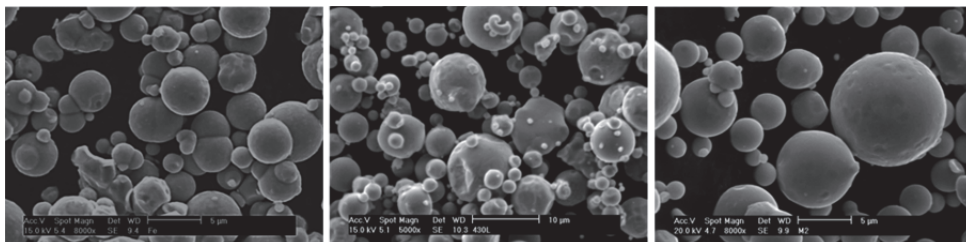


Figura 3.2. Polvos de partida utilizados como matriz metálica, de izquierda a derecha: Fe carbonilo, acero inoxidable 430L y acero rápido M2.

La composición de los tres materiales suministrada por el fabricante se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de los tres materiales utilizados como matriz metálica.

Matriz metálica	Fabricante	Composición (% peso)
Fe Carbonilo	Ecka granules	0,02-0,10 C; 4,1 O; 1,8 N; Fe Balance
Acero inoxidable 430	Osprey	16,2 Cr; 0,75 Si; 0,71 Mn; 0,026 C; Fe Balance
Acero rápido M2	Osprey	6,2 W; 4,8 Mo; 4,1 Cr; 1,8 V; 0,85 C; 0,33 Si; 0,27 Mn; 0,021 P; 0,004 S; Fe Balance

Como refuerzo cerámico se ha utilizado polvo de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ suministrado por H. C. Starck. Como se puede observar en la Figura 3.3 las partículas del polvo de refuerzo presentan una morfología angular.

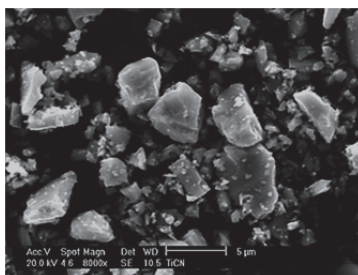


Figura 3.3. Polvo de Ti ($\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) utilizado como refuerzo cerámico.

Tanto las características suministradas por el fabricante como las medidas en el laboratorio de los tres tipos de polvo utilizados como matriz metálica y las del polvo utilizado como refuerzo cerámico se exponen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características de los polvos de partida.

MATERIAL DE PARTIDA	Características suministradas por el fabricante		Características medidas en el laboratorio	
	DENSIDAD (g/cm ³)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	DENSIDAD (g/cm ³)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)
Fe Carbonilo	7,70	D50 < 9,0 D90: 12-25	7,86	D50: 6,8 D90: 14,4
Acero inoxidable 430	7,50	D90 < 16,0	7,70	D50: 8,5 D90: 16,2
Acero rápido M2	8,58	D90 < 16,0	8,09	D50: 8,1 D90: 15,8
TiC _{0,5} N _{0,5}	5,03	D50: 2,0-4,0	5,12	D50: 4,6 D90: 9,3

Otro de los objetivos en el presente trabajo es el estudio de la influencia del carbono presente en la matriz metálica en la sinterabilidad y propiedades de los materiales. Para ello se han añadido diferentes porcentajes de carbono en forma de polvo de grafito (de Istam, $\rho = 2,24 \text{ g/cm}^3$ y D50 = 18 μm).

Las composiciones estudiadas en este trabajo se resumen en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Composiciones de los cermets base Fe estudiados.

(M + X %C)/TiCN (50% vol.)	
M:	Fe carbonilo; Acero inoxidable (430); Acero rápido (M2)
X (% en peso):	0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0

3.3 Estudio previo al procesado.

A la hora de investigar la influencia de la composición de la matriz, en cuanto a los elementos de aleación y al contenido de carbono en el procesado de los cermets, se han realizado dos estudios previos: el cálculo de los diagramas de fase y la medida del ángulo de contacto a alta temperatura.

3.3.1 Cálculo de diagramas de fase.

Los materiales estudiados en este trabajo son sistemas complejos de los cuales no se ha encontrado información sobre su diagrama de equilibrio de fases en la bibliografía. Utilizando el software Thermocalc se han calculado los diagramas de fase de los diferentes sistemas matriz/refuerzo estudiados. El programa Thermocalc permite construir diagramas de fase de sistemas con múltiples componentes a partir de los datos termodinámicos experimentales obtenidos en sistemas con menor número de componentes mediante el método Calphad (Calculations of phase diagram) recogidos en bases de datos específicas para cada material (aceros, Ti-, Al-, Mg-, aleaciones de Ni, óxidos multicomponente...) [1].

Para el cálculo de los diagramas de fases de los diferentes sistemas estudiados (Fe/TiCN; acero inoxidable/TiCN y acero rápido/TiCN) se ha introducido el porcentaje en peso de cada uno de los elementos presentes en matriz y refuerzo; las fases formadas se han representado en función del contenido de carbono para un intervalo de temperatura. Los diagramas se han realizado en base a la minimización de la energía libre de Gibbs y a la regla de la conversión de masa, en combinación con la base de datos TCFE5 (Scientific Group Thermodata Europe).

3.3.2 Estudio de mojabilidad.

El estudio de mojabilidad entre la fase metálica y la fase cerámica se realiza a través de la medida de ángulo de contacto a alta temperatura. El conocimiento del ángulo de contacto a alta temperatura entre las fases es una herramienta de gran utilidad para poder mejorar los sistemas que se procesan mediante sinterización en fase líquida como es el caso de los cermets.

El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido en contacto con una superficie sólida. Es una cantidad ideal que fue definida por Thomas Young [2] como el balance de la tensión superficial entre las tres fases presentes, líquido, gas y sólido, Figura 3.4.

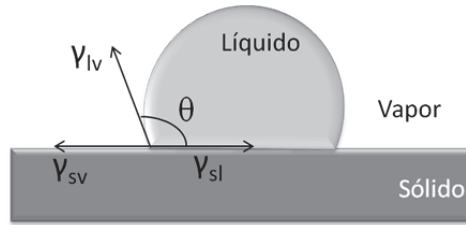


Figura 3.4. Esquema del equilibrio entre la tensión superficial de las tres fases.

El ángulo de contacto (θ), también llamado ángulo de Young, se define a través de la ecuación de Young (Ecuación 3.1).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{sv} \cos \theta \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde γ_{sv} es la tensión superficial sólido-vapor, γ_{sl} es la tensión superficial sólido-líquido y γ_{vl} es la tensión superficial líquido-vapor.

Para la medida del ángulo de contacto a alta temperatura no existen normas estandarizadas por lo que las medidas se rigen por las normas ASTM establecidas para la medida del ángulo de contacto a baja temperatura [3]. La técnica más utilizada es la técnica de la gota sésil (*sessile drop*) la cual consiste en medir las dimensiones del perfil de una gota de líquido sobre la superficie sólida del sustrato utilizando técnicas fotográficas o video.

En este trabajo se ha medido el ángulo de contacto a alta temperatura mediante la técnica sessile drop utilizando como muestra la fase metálica y como sustrato la fase cerámica. Las medidas de ángulo de contacto se han llevado a cabo en el equipo modelo DSAHT (Drop Shape Analysis for High Temperatures) de la empresa Krüss, del cual se muestra un esquema en la Figura 3.5.

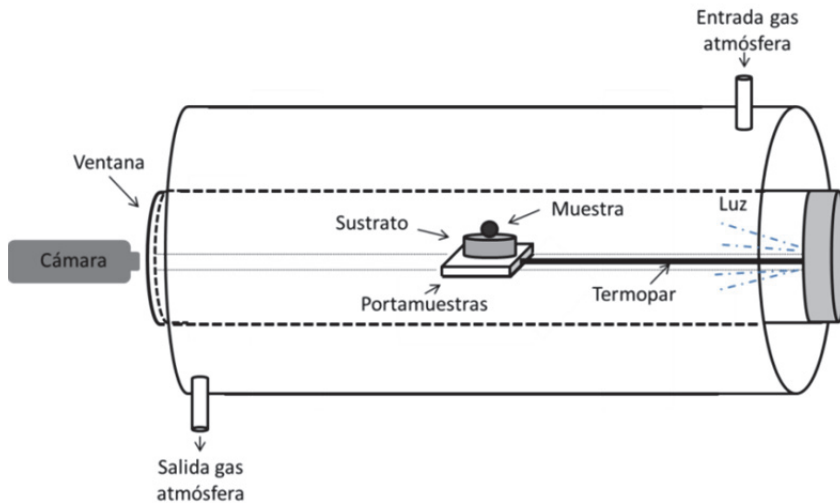


Figura 3.5. Esquema del funcionamiento del equipo medidor de ángulo de contacto modelo DSAHT de la empresa Krüss.

El equipo está formado por un horno tubular que alcanza temperaturas hasta 1750 °C; en el interior del horno se encuentran dos guías de alúmina las cuales soportan el portamuestras; sobre éste se apoya el sustrato y encima se encuentra la muestra. La medida de la temperatura se realiza mediante dos termopares, uno de ellos situado en el interior del portamuestras y el segundo al lado de la resistencia del horno.

Una cámara situada fuera del horno graba la evolución de la forma de la gota sobre el sustrato durante el calentamiento a través de una ventana situada en el lateral del tubo, pudiéndose grabar hasta un máximo de 48 fps (fotogramas por segundo).

La medida del ángulo de contacto se realiza gracias al software DSA100 el cual realiza el análisis de las imágenes tomadas en el vídeo durante el experimento. De esta manera se puede representar la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo y de la temperatura del ensayo.

En la Tabla 3.4 se muestran los diferentes experimentos de ángulo de contacto que han sido llevados a cabo. Se distinguen tres grupos de experimentos; el primero está orientado al estudio de la influencia de los elementos de aleación en la mojabilidad entre el Fe y el TiCN, en el segundo se estudia la influencia del contenido de C de la muestra y en el tercer grupo se ha estudiado cómo influye la estequiometría del sustrato.

En el primer grupo de experimentos se ensayan las matrices comerciales: Fe, acero inoxidable 430 y acero rápido M2. Además para estudiar el efecto de WC, Mo y Mo₂C presentes en el acero rápido por separado, estos son añadidos a una base de Fe en el porcentaje en el que se encuentran en el acero rápido comercial.

Para el estudio del contenido de C se utiliza el acero rápido comercial M2, como base de la muestra metálica debido a que es este acero el que se utiliza como matriz en el grueso de los experimentos posteriores del trabajo.

Para estudiar la influencia de la estequiometría del sustrato se ha realizado el experimento con el acero rápido M2 como muestra y como sustrato se utiliza TiC y TiN y se compara con TiCN.

Tabla 3.4. Resumen de los experimentos de ángulo de contacto realizados.

ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE LA MUESTRA		CONTENIDO DE C DE LA MUESTRA		ESTEQUIOMETRÍA DEL SUSTRATO	
MUESTRA	SUSTRATO	MUESTRA	SUSTRATO	MUESTRA	SUSTRATO
Fe	Ti (C _{0,5} N _{0,5})	M2	Ti (C _{0,5} N _{0,5})	M2	TiC
430: Fe+16 %Cr	Ti (C _{0,5} N _{0,5})	M2+0,5%C	Ti (C _{0,5} N _{0,5})	M2	TiN
Fe+6,2 %WC	Ti (C _{0,5} N _{0,5})	M2+1,0%C	Ti (C _{0,5} N _{0,5})		
Fe+4,8 %Mo	Ti (C _{0,5} N _{0,5})				
Fe+4,8 %Mo ₂ C	Ti (C _{0,5} N _{0,5})				
M2: Fe+6,2 %W +4,8 %Mo+4,1 %Cr	Ti (C _{0,5} N _{0,5})				

Las muestras metálicas utilizadas han sido previamente sinterizadas en horno de vacío durante una hora a 1450 °C, excepto cuando la muestra es acero rápido M2, en cuyo caso la sinterización se realiza a 1400 °C.

Las piezas de TiCN, TiC y TiN son sinterizadas mediante la técnica Spark Plasma Sintering (descripción de la técnica en el apartado 3.4.3) con el fin de obtener un sustrato denso, con la menor porosidad posible. El ciclo de sinterización utilizado se muestra en la gráfica de la Figura 3.6 y ha sido elegido en base a los estudios encontrados en la bibliografía [4, 5]. La temperatura máxima alcanzada ha sido 1900 °C, y la máxima presión aplicada de manera simultánea, 70 MPa. La densidad relativa de las piezas sinterizadas con este ciclo fue de 99,3 % (TiCN), 94,0 % (TiC) y 98,3 % (TiN). Las piezas de sustrato son pulidas antes de la realización del ensayo con el objeto de obtener una superficie de contacto con la muestra metálica plana.

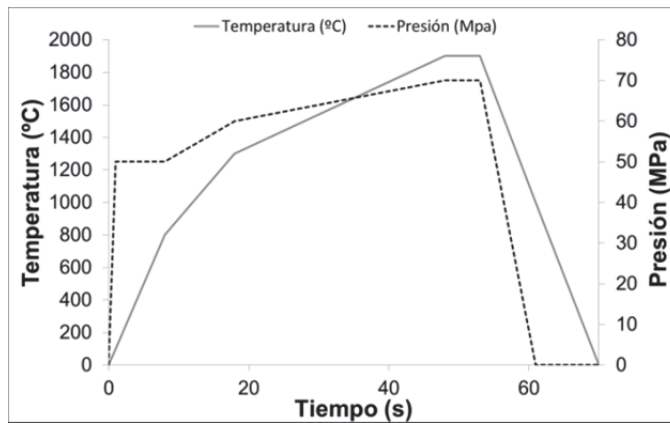


Figura 3.6. Ciclo de sinterización de las piezas utilizadas como sustrato en los experimentos de ángulo de contacto.

3.4 Procesado.

3.4.1 Etapa de mezcla.

La etapa de mezcla se realiza mediante mezcla convencional en Túrbula® durante cuatro horas. Se utiliza este tipo de mezcla porque presenta ciclos de mezcla cortos y es la vía menos energética, ya que si la mezcla es muy energética puede endurecer el polvo de acero dificultando la etapa de compactación.

Sin embargo, con el objetivo de afinar la microestructura final de las piezas sinterizadas se ha realizado un estudio de la etapa de mezcla mediante molienda mecánica del sistema M2/TiCN (50 %Vol.). Con esta técnica se pretende conseguir una microestructura más homogénea.

En el proceso de molienda mecánica existen multitud de variables como son el tipo de molino, la velocidad de molienda, el tiempo de molienda, la relación bolas-polvo, la temperatura, el tiempo y el agente controlador del proceso (PCA). En este trabajo se han estudiado algunas de esas variables: agente controlador del proceso, velocidad de molienda y tiempo de molienda.

Se ha utilizado un molino planetario de un cuerpo de la marca Fritsch Pulverisette. La vasija de acero inoxidable y fondo plano utilizada presenta dos salidas o entradas de aire que permiten realizar la molienda en atmósfera de Ar. Como medio molidor se han utilizado bolas de acero inoxidable de 6 mm de diámetro en una relación bolas:polvo de 1:10 (en peso). En todos los casos el llenado de la vasija (compuesto por bolas, polvo y PCA) no superará el 50% del volumen interior de la misma. Agente controlador el proceso (PCA).

El objetivo del PCA es conseguir el balance entre los procesos de soldadura y fractura para conseguir un desarrollo adecuado del proceso. Los PCA son generalmente compuestos orgánicos y se utilizan en forma de polvo o líquido, siendo absorbidos por las superficies de las partículas, evitando la tensión superficial y la formación de aglomerados [6].

La mayoría de estos componentes se descomponen durante la molienda, interactuando e incorporándose al polvo. Dado que la mayoría están compuestos por H, O y C, la contaminación resulta inevitable. La cantidad usada varía entre el 1-5% del peso total del polvo [7].

Por lo general la molienda mecánica en cermets se realiza utilizando etanol como PCA, pero además en algunos trabajos también se adiciona un ligante orgánico soluble en el PCA [8]. En este trabajo se ha utilizado etanol como PCA y se ha estudiado la influencia de la adición de un 2% de poli etilenglicol (PEG) para lo cual se ha realizado el ciclo de molienda a las condiciones más severas estudiadas, 6 horas y 400 rpm.

a) Velocidad de molienda.

La velocidad de molienda junto con el tiempo son los parámetros más importantes a tener en cuenta puesto que son los que influyen en mayor medida en las propiedades del material.

La velocidad de molienda se refiere a velocidad de rotación del molino, esta velocidad afecta directa o indirectamente a varios factores durante la molienda, como pueden ser el afinamiento de partículas, la dispersión de las mismas, el incremento de la contaminación dentro de la vasija, el incremento de temperatura o el desgaste de la vasija de molienda [7].

El rango de velocidad elegido para el tratamiento de los cermetes es muy amplio, desde las 100rpm hasta las 600rpm dependiendo de cuales sean los resultados deseados y la problemática particular del material. En este caso la matriz metálica M2 es muy dura y no se busca endurecerla puesto que empeoraría la compactación, por eso este tipo de materiales se tratarán a bajas revoluciones. El estudio de la velocidad de molienda se realiza fijando un tiempo de molienda de 6 horas utilizando 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

b) Tiempo de molienda.

El tiempo de molienda debe de ser el suficiente para lograr un equilibrio entre la fractura y la soldadura de las partículas, evitando en la medida de lo posible, tiempos largos de molienda que conllevan una mayor contaminación del polvo.

El estudio del tiempo de molienda se realiza fijando una velocidad de 200 rpm durante 6, 12, 24 y 48 horas. Se realizó una parada de 30 minutos cada 30 minutos de molienda con el fin de evitar un aumento excesivo de la temperatura en el interior de la vasija.

En la Tabla 3.5 se muestra un resumen de los ciclos de molienda realizados y las variables estudiadas..

Tabla 3.5. Resumen de los parámetros utilizados en los ciclos de molienda mecánica.

Agente controlador del proceso (PCA)	Velocidad de molienda (rpm)	Tiempo de molienda (horas)
Velocidad: 400 rpm. Tiempo: 6 horas.	Tiempo: 6 horas. PCA: Etanol+2 % PEG.	Velocidad: 200 rpm. PCA: Etanol+2 % PEG.
Etanol	100	6
	200	12
Etanol + 2 % PEG	300	24
	400	48

3.4.2 Consolidación de polvos.

a) Compactación y sinterización convencional (CPS).

Antes de la compactación se adiciona un 2% en peso de cera Microwax (fabricante: Hoechst) como lubricante a los polvos que han sido mezclados de forma convencional con el fin de mejorar la densidad y resistencia en verde, reducir la fricción entre partículas y facilitar la extracción de la pieza.

La compactación de los materiales se realiza en una matriz rectangular de dimensiones 32 mm x 12 mm x 4 mm, en una prensa uniaxial bajo aplicación de 750 MPa de presión. La elección de la presión de compactación se hace en base a la curva de compresibilidad de los polvos de la mezcla M2/TiCN con diferente porcentaje de carbono (0; 0,5 y 1,0 % en peso) mostrada en la Figura 3.7. En esta gráfica se observa que al aumentar la presión de compactación aumenta la densidad en verde de las piezas compactadas.

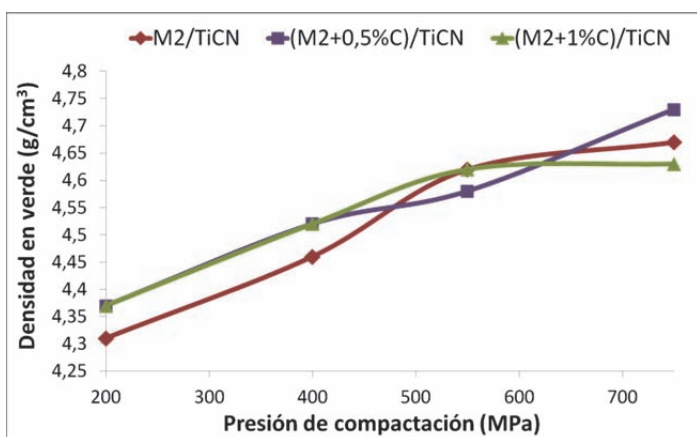


Figura 3.7. Curvas de compresibilidad de la mezcla de polvos de M2/TiCN con diferentes porcentajes de C, 0 %C; 0,5 %C y 1,0 %C en peso.

Para alcanzar alta densidad en la pieza final la sinterización se lleva a cabo en presencia de fase líquida. La temperatura de sinterización se elige en base a los resultados encontrados en el estudio térmico realizado a los diferentes sistemas matriz/refuerzo. La temperatura de sinterización en materiales matriz Fe y en materiales matriz acero inoxidable ha sido 1450°C, mientras que en materiales matriz acero rápido ha sido 1400°C. En todos los casos el tiempo de sinterización se fija en 60 minutos. La sinterización se lleva a cabo en un horno tubular horizontal de alto vacío Carbolite-Hut15/50/450 ($p < 10^{-4}$ mbar).

b) Spark Plasma Sintering.

(La sinterización mediante SPS fue realizada en el Departamento de Materiales y Metalurgia, MTM, de la Universidad Católica de Leuven, KUL)

La técnica Spark Plasma Sintering (SPS) se engloba dentro de las llamadas técnicas FAST (Field Assisted Sintering Techniques), las cuales se caracterizan por presentar tiempos cortos de sinterización. Se ha elegido la consolidación de los polvos mediante esta técnica con el objetivo de obtener microestructuras más finas que las obtenidas mediante el procesamiento convencional, CPS.

El SPS es un proceso de sinterización que se caracteriza por la aplicación simultánea de presión uniaxial y corriente continua pulsada (Figura 3.8).

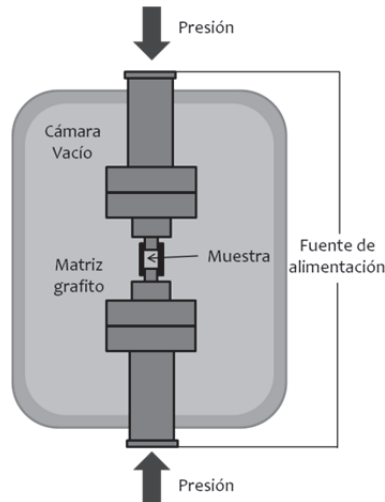


Figura 3.8. Esquema del proceso SPS.

La particularidad de esta técnica radica en que los pulsos de corriente provocan el calentamiento de las partículas mediante el efecto Joule. El efecto Joule se produce cuando en un material conductor por el que circula corriente eléctrica parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor, elevando así la temperatura del material. Este efecto se rige por la Ley de Joule la cual relaciona el calor generado por la corriente eléctrica con el cuadrado de la intensidad de corriente, el tiempo y la resistencia que opone el material al paso de corriente, Ecuación 3.2.

$$Q = I^2 \times R \times t \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Es decir, dependiendo de las propiedades eléctricas del polvo, la corriente aplicada genera calor dentro de la matriz, a diferencia de otras técnicas similares como Compactación en caliente (Hot Press, HP) o Compactación Isostática en caliente (Hot Isostatic Pressing, HIP), en las cuales el calor se aporta por elementos calefactores externos. Esta manera directa de calentamiento sobre el polvo permite alcanzar altas velocidades de calentamiento, disminuyendo los fenómenos de difusión de baja temperatura que provocan el engrosamiento de las partículas. Además, la masa de calor

que se produce es menor que en HP o HIP, por lo que también es mayor la velocidad de enfriamiento, y se preserva la microestructura alcanzada a alta temperatura.

Todavía no están claros los fenómenos físicos provocados por la aplicación de la corriente continua pulsada. En 1999 Tokita [9] propuso la formación de plasma en la superficie de las partículas, sin embargo, recientemente Hubert et al [10] han demostrado la ausencia de plasma durante el proceso. Por esta razón algunos autores prefieren evitar la palabra *plasma* al nombrar el proceso y utilizan nombres alternativos como Pulsed Electric Current Sintering (PECS).

Los experimentos se realizaron en el equipo Type HP D25/1, FCT Systeme. Los materiales de este trabajo que han sido sinterizados utilizando esta técnica son $(M2 + X \%C)/TiCN$ donde $X = 0; 0,25; 0,5; 1,0$. Los polvos previamente mezclados mediante mezcla convencional son introducidos en una matriz de grafito de 30 mm de diámetro con punzones también de grafito. Todo el montaje se aísla con un aislante térmico para evitar gradientes de temperatura en la muestra. La temperatura de la muestra se mide con un pirómetro (Impac, 400-2300 °C) colocado en la parte central del punzón superior a 2mm de la superficie de la muestra.

En primer lugar se realizó un estudio preliminar para determinar las condiciones óptimas para la sinterización del cermet M2/TiCN [11]. En este estudio se utilizaron ciclos de sinterización variando el tiempo de sinterización entre 2 y 10 minutos, la velocidad de calentamiento entre 100 y 300 °C/min, la presión entre 60 y 100 MPa (aplicada en todos los casos a partir de 600 °C) y la temperatura entre 1000 y 1200 °C.

Es importante indicar que aunque en la bibliografía las temperaturas alcanzadas para la sinterización de cermets matriz Ni o Co son superiores [12], en este trabajo no se supera la temperatura de 1200 °C debido a que a temperaturas superiores con la aplicación simultánea de presión se forma fase líquida y ésta exuda fuera de la matriz estropeando matriz y punzones, lo que ha supuesto una gran limitación para lograr la densificación de las piezas.

Finalmente las condiciones de sinterización elegidas fueron las resumidas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Condiciones del ciclo de sinterización de SPS.

Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo (min)	Velocidad calentamiento (°C/min)
1100	60	10	100

3.4.3 Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos que se han realizado a las piezas tras su sinterización se han basado en los que se aplican a los aceros rápidos: austenización seguida de temple y doble revenido. En la Figura 3.9 está representado el ciclo térmico completo empleado.

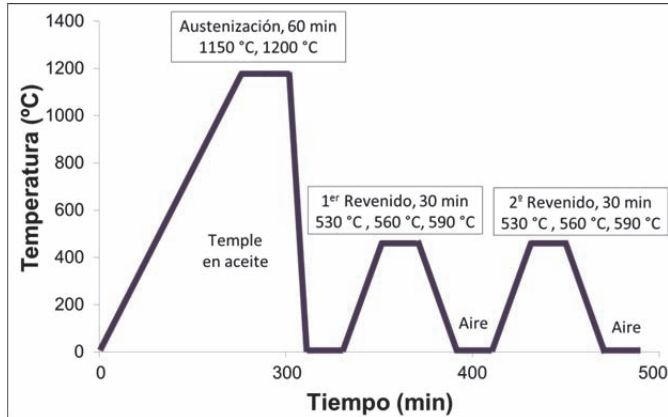


Figura 3.9. Ciclo del tratamiento térmico completo realizado a las piezas.

La austenización se ha llevado a cabo a dos temperaturas diferentes, 1150 °C y 1200 °C. Estas temperaturas han sido seleccionadas en base al diagrama TTT del acero rápido M2, (Figura 3.10) [13].

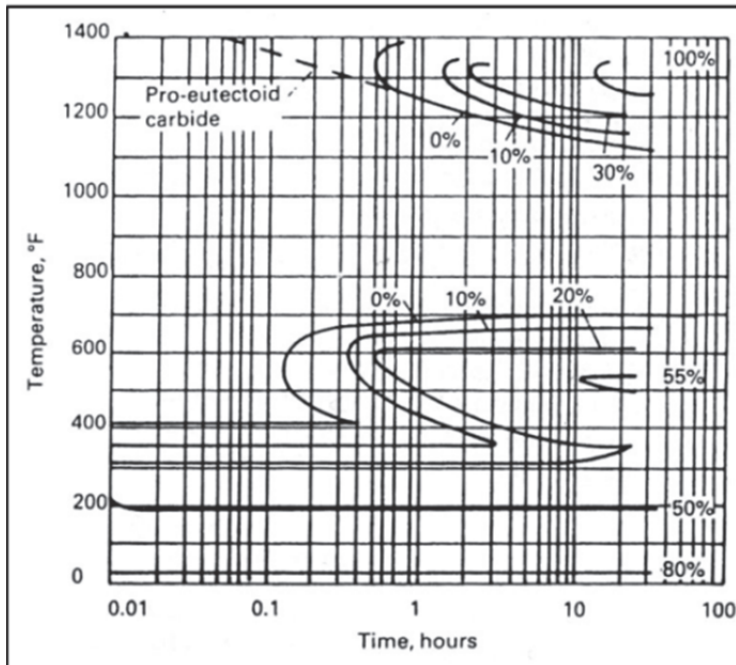


Figura 3.10. Diagrama TTT correspondiente al acero rápido M2 [13].

La austenización se ha llevado a cabo en un horno tubular de la casa Carbolite durante una hora bajo un flujo de Argón, y el temple ha sido realizado en aceite.

Las probetas templadas se someten a dos revenidos consecutivos en un horno tipo mufla. Se han elegido 530 °C, 560 °C y 590 °C como temperaturas de revenido en base a la información encontrada en la literatura, (Figura 3.11) [14]. Para cada una de las temperaturas se han realizado dos revenidos de una hora de duración.

Para los revenidos no se ha precisado de atmósfera protectora, sino que se han realizado al aire, pues como se demostró en estudios previos [15], en el rango de temperaturas en los que se realizan los revenidos, en el intervalo 500 °C – 600 °C, el material es resistente a la oxidación.

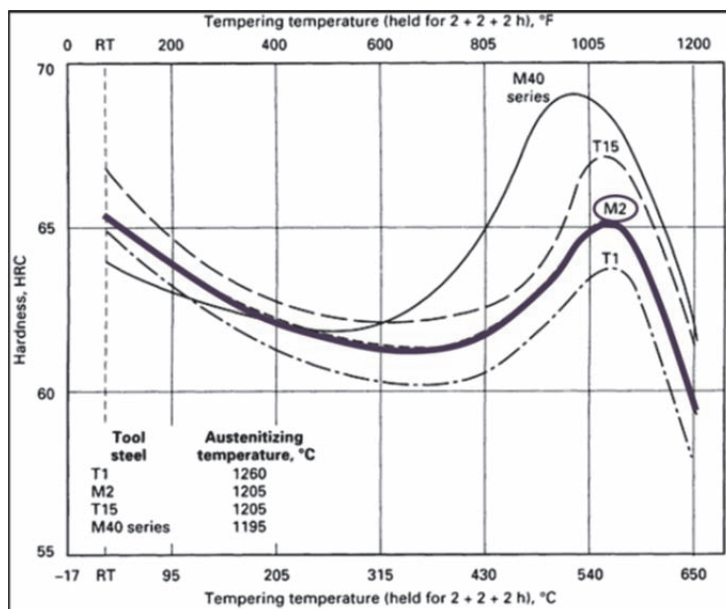


Figura 3.11. Temperatura de revenido frente a los valores de dureza obtenidos tras la realización del tratamiento térmico [14]

3.5 Caracterización de polvos.

3.5.1 Análisis de tamaño de partícula

Para el análisis del tamaño de partícula tanto de los polvos de partida como de los polvos tras la mezcla y la molienda mecánica se utiliza el analizador modelo Mastersizer 2000 de Malvern Instrument. La medida fue realizada en húmedo gracias a la unidad de dispersión Hydro2000, siendo agua el medio dispersante.

Este equipo mide el tamaño de partícula mediante el método de difracción láser, que se basa en la teoría de difracción postulada por Joseph van Fraunhofer según la cual las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente del tamaño de la partícula.

Como no todas las partículas tienen forma esférica se utiliza el concepto de diámetro equivalente, es decir, el diámetro con el que una partícula esférica dispersaría el haz, (Figura 3.12). Después, gracias al software proporcionado por el equipo, los valores de los ángulos de dispersión de todas las partículas se transforman en la proporción del volumen total de partículas en un discreto número de clases de tamaños en una distribución volumétrica del tamaño de partícula.

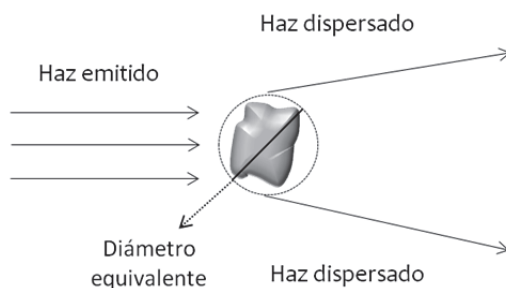


Figura 3.12. Principio de medida del tamaño de partícula por difracción láser.

3.5.2 Análisis químico

En el análisis químico de los polvos tanto en el material de partida como tras la mezcla convencional y molienda mecánica se determina el contenido de oxígeno y de carbono. El conocimiento del análisis químico ha sido una herramienta útil a la hora de conocer la contaminación sufrida por los polvos tras los diferentes ciclos de molienda mecánica.

Para el **análisis del contenido de oxígeno** se utiliza el equipo TC-500 de LECO. Para la realización de la medida los polvos se envuelven en un papel de estaño y se utiliza un crisol de grafito. El funcionamiento del analizador se basa en la fusión del material bajo una atmósfera de He, de manera que el oxígeno que se desprende de la muestra se combina para formar CO (g) el cual se cuantifica en un detector de infrarrojos.

El **análisis del contenido de carbono** se realiza en el equipo CS-200 de LECO. Antes de la realización de la medida el polvo se introduce en un crisol cerámico al que se le añaden dos aceleradores de la combustión denominados Lecocel II y Iron Chip ambos proporcionados por el fabricante del equipo.

El fundamento de análisis es muy similar al anterior, el polvo se funde en presencia de O_2 y se desprenden los gases CO (g) y CO_2 (g), cuya concentración es analizada mediante un detector de infrarrojos.

3.5.3 Medida de densidad

La medida de densidad de los polvos se realiza mediante un Picnómetro de Helio Accupyc. La medida de la densidad mediante picnometría se basa en el principio de desplazamiento de Arquímedes y en la ley de Boyle para determinar el volumen y la densidad del material [16].

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se realiza gracias al microscopio Philips XL-30, con filamento de W. La composición semi-cuantitativa se estudia gracias al analizador de rayos X dispersados (EDS) EDAX DX-4.

La preparación de las muestras de polvo se realiza mediante las técnicas convencionales de preparación metalográfica. Los polvos son embutidos en resina Presi no conductora y desbastados con lijas de SiC de un tamaño abrasivo de 600 y 1000. Después se procede al pulido de la superficie a observar con polvo de Al_2O_3 de 1 μm y 0,3 μm . Por último, las probetas se recubren con Au para mejorar su conductividad.

3.5.5 Difracción de rayos X (DRX).

En la caracterización mediante difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) el difractómetro empleado es el modelo Philips X'Pert. Para la adquisición y tratamiento de datos se utiliza el software HighScore. La radiación empleada es la correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), para lo cual se utiliza un tubo generador de rayos X con anticátodo de Cu y filamento de W excitado con una corriente de 40 mA. El potencial acelerador de los electrones es de 40 kV. Los barridos se realizan para ángulos 2θ entre 20° y 120° , con un paso de $0,04^\circ$. Para la identificación de los picos de difracción los difractogramas obtenidos se comparan con patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.

El objetivo principal de la caracterización mediante difracción de rayos X es la identificación de las fases cristalinas presentes, pero además esta técnica permite realizar el cálculo del parámetro de red del TiCN y el cálculo del tamaño de dominio cristalino de la ferrita en el polvo antes y después de la etapa de mezcla.

○ *Cálculo del parámetro de red.*

La difracción de rayos X en un material cristalino ocurre cuando se cumple la ley de Bragg descrita en la Ecuación 3.3.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda radiación, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción. A partir de la distancia interplanar, d , es posible el cálculo del parámetro de red, a , de la estructura cristalina estudiada. Si ésta presenta una estructura cúbica el cálculo se puede hacer mediante la Ecuación 3.4.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Sin embargo, el parámetro de red a ha sido calculado por el método propuesto por Cohen [17] debido a que la extrapolación de los datos mediante este método elimina los errores sistemáticos propios de la extrapolación y minimiza los errores arbitrarios producidos por la colocación de la muestra durante la medida.

Las funciones de extrapolación para un sistema cúbico se describen en Ecuación 3.5 y Ecuación 3.6.

$$\sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde: $C = \frac{\lambda^2}{4a^2}$; $A = \frac{D}{10}$; $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$ y $\delta = 10\sin^2 2\theta$.

○ *Cálculo del tamaño de dominio cristalino.*

El análisis del dominio cristalino (TDC) y de las microdeformaciones (ϵ) de los polvos tras la molienda mecánica se ha realizado gracias al software del equipo utilizando el método de Scherrer. Este método utiliza en el cálculo la fórmula de Scherrer, Ecuación 3.7:

$$\beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde k es el factor de forma de valor 0,9 [18]; β el valor de la anchura a media altura de la muestra y L es el tamaño de dominio cristalino.

El cálculo de β_{muestra} se realiza restando al valor de la anchura a media altura experimental ($\beta_{\text{experimental}}$), el aporte al ancho del pico debido a las aberraciones instrumentales ($\beta_{\text{instrumental}}$), Ecuación 3.8:

$$\beta_{muestra} = \beta_{experimental} - \beta_{instrumental} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Para determinar $\beta_{instrumental}$ se calibró el equipo de difracción a partir del análisis de un patrón de Si altamente cristalino.

3.5.6 Análisis térmico

El análisis térmico se realiza para identificar las transformaciones ocurridas al elevar la temperatura en los sistemas Fe/TiCN; acero inoxidable (430)/TiCN y acero rápido (M2)/TiCN con diferentes porcentajes de C. Además el conocimiento del análisis térmico es una herramienta para verificar la información extraída en los diagramas de fase calculados mediante Thermocalc.

La técnica utilizada es el **Análisis Térmico Diferencial** (DTA, Differential Thermal Analysis), en esta técnica se somete a la muestra a un aumento de la temperatura y se registran los cambios de energía producidos con respecto a un material de referencia inerte. El equipo utilizado es SETSYS evolution de la empresa Bonsai Advanced Technologies. Los ensayos se realizan en atmósfera de Argón hasta temperaturas de 1600 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min

Durante el análisis térmico del sistema acero rápido M2/TiCN con diferentes porcentajes de carbono se registraron los gases generados en la muestra durante el calentamiento gracias a un **espectrómetro de masas** acoplado a equipo anterior. El espectrómetro de masas utilizado es Pfeiffer Omnistar 1-300 uma.

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. El proceso de la espectroscopía de masas comprende la ionización de la muestra, la dispersión de los iones según su relación masa/carga y la detección de los iones.

3.6 Caracterización de piezas sinterizadas.

3.6.1 Medida de densidad

La medida de densidad de las piezas consolidadas utilizada también para medir la densidad de los polvos, se realiza mediante Picnómetro de Helio Accupyc. La medida de la densidad mediante picnometría se basa en el principio de desplazamiento de Arquímedes y en la ley de Boyle para determinar el volumen y la densidad del material [16], por lo tanto el valor de la densidad sólo tiene en cuenta la porosidad cerrada presente en el material.

La *densidad relativa* de las piezas se obtiene, como se muestra en la Ecuación 3.9, al dividir el valor de *densidad experimental* ($\rho_{\text{experimental}}$) obtenido en la medida por picnometría entre el valor de *densidad teórica* ($\rho_{\text{teórica}}$) calculado a partir de la regla de las mezclas.

$$\rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{teórica}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Los valores de densidad teórica de los tres sistemas estudiados Fe/TiCN; acero inoxidable (430)/TiCN y acero rápido (M2)/TiCN con diferente porcentaje de carbono se muestran en la Tabla 3.7:

Tabla 3.7. Valores de densidad teórica de los tres sistemas matriz/refuerzo estudiados con diferente porcentaje de carbono.

Carbono (% en peso)	Fe/TiCN ρ (g/cm ³)	Acero inoxidable/TiCN ρ (g/cm ³)	Acero rápido/TiCN ρ (g/cm ³)
0	6,49	6,41	6,61
0,25	6,46	6,38	6,58
0,5	6,44	6,36	6,55
0,75	6,41	6,33	6,53
1,0	6,39	6,31	6,50

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis microestructural de las piezas sinterizadas se realiza mediante un microscopio Philips XL-30, con filamento de W. La composición semi-cuantitativa se estudia gracias al analizador de rayos X dispersados (EDS) EDAX DX-4. Además para poder observar algunas microestructuras de piezas sinterizadas con mayor definición se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Nova NanoSEM 230 (FEG-SEM), en este caso el analizador EDS fue EDAX SUTW Zafiro Si (Li) con resolución de 132 eV.

Las piezas fueron preparadas mediante las técnicas convencionales de preparación metalográfica. Se desbastaron con lijas de SiC partiendo de un tamaño abrasivo de 180

hasta un tamaño de 1000. Después se procedió al pulido de la superficie a observar con polvo de Al_2O_3 de $1\ \mu\text{m}$ y $0,3\ \mu\text{m}$

3.6.3 Difracción de rayos X (DRX).

Para la caracterización de piezas mediante Difracción de rayos X se utiliza el mismo equipo que en la caracterización de polvos, (apartado 3.5.5).

3.6.4 Espectroscopía mecánica.

(Los ensayos de Espectroscopía Mecánica fueron realizados en la Escuela Politécnica Federal de Lausanne, EPFL)

Gracias a la técnica de Espectroscopía Mecánica (ME, Mechanical Spectroscopy) se han estudiado los cambios en la fricción interna del cermet M2/TiCN con diferentes porcentajes de carbono durante el calentamiento. La fricción interna se asocia en este caso, con la transformación de fase, $\alpha \rightarrow \gamma$, en la matriz de acero. Esta técnica es un método no destructivo que se aplica en investigaciones de materiales con distorsión local de red como movimiento de dislocaciones, migraciones de borde de grano, efecto de precipitados y defectos estructurales, transformaciones de fase...[19].

En general, se basa en el proceso de disipación de la energía en una muestra cuando se aplica una tensión periódica, $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(i\omega t)$, y se recoge la deformación, $\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(i[\omega t - \phi])$, simultáneamente. La disipación de energía se refleja en el desfase (ϕ) que presenta la deformación con respecto a la tensión (Figura 3.13). La disipación de energía se debe a la relajación anelástica que presenta una variable interna de un sistema tras la aplicación de una variable externa mecánica.

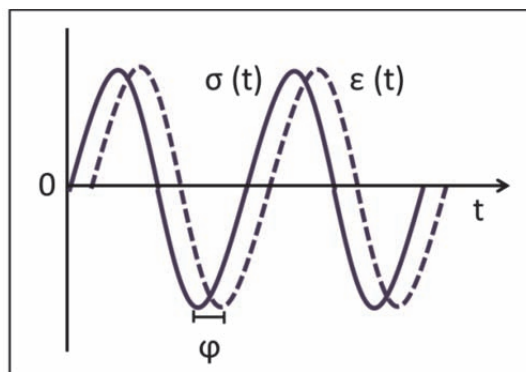


Figura 3.13. Desfase que presenta la deformación con respecto a la tensión aplicada en función del tiempo cuando existe disipación de energía.

La diferencia principal entre la elasticidad y la anelasticidad radica en el modo en el que la muestra alcanza el equilibrio tras la aplicación de una tensión. La elasticidad se rige por la ley de Hooke, $\sigma = E \epsilon$, la cual expresa una relación lineal entre σ y ϵ en un material elástico ideal; en esta ecuación hay implícitos tres postulados:

1. Para cada valor de σ hay un único valor de equilibrio ϵ y es reversible, una vez que se retira el esfuerzo la deformación se recupera totalmente.
2. ϵ de equilibrio depende linealmente de σ
3. El valor de equilibrio se alcanza instantáneamente.

En el caso de la deformación anelástica no se cumple el tercer postulado de la Ley de Hooke, el equilibrio no se alcanza instantáneamente. Esto ocurre cuando la aplicación del esfuerzo provoca un cambio en el interior del material y las variables internas tardan un tiempo t en reordenarse y alcanzar su posición de equilibrio, tiempo de relajación.

La relajación anelástica también conocida como *mechanical loss* o *fricción interna*, es una cantidad adimensional y se simboliza como Q^{-1} , $\tan \phi$, ϕ ó IF. Corresponde con el reordenamiento de las variables internas. Físicamente está dado por el movimiento o reordenamiento de defectos, corrientes térmicas o de momentos magnéticos.

Tras el ensayo de Espectroscopía Mecánica se obtiene un espectro en el que está representada la evolución de IF con la temperatura del ensayo. Cada pico en el espectro corresponderá con un mecanismo de relajación, ya que una de las características de IF es que está relacionada directamente con el número y el tipo de unidades móviles microestructurales en el interior del material y con el tipo específico de movimiento generado, es decir, si varios mecanismos de relajación son activados el espectro presentará varios picos donde cada uno de ellos muestra una información microestructural.

El equipo que se ha utilizado ha sido el Péndulo Invertido de Torsión, el cual es el más comúnmente utilizado en Espectroscopía Mecánica de baja frecuencia debido a que puede medir fricción interna (IF) en un amplio rango de temperaturas (300-1800K).

En la Figura 3.14 se puede observar un esquema del equipo y de su funcionamiento. La muestra se sujeta en el centro del péndulo. Se aplica una torsión a la muestra y las oscilaciones son detectadas por un láser, un espejo y un fotodetector. Todas las partes del equipo excepto el láser y el fotodetector están en vacío (10^{-5} mmbar).

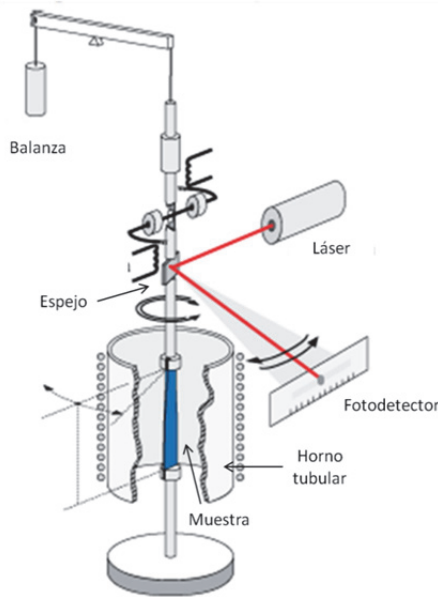


Figura 3.14. Esquema del péndulo invertido de torsión utilizado para la realización de los ensayos de EM

Los ensayos se realizaron a piezas sinterizadas del cermet M2/TiCN con diferentes porcentaje de C, 0; 0,5 y 1,0%C. Las piezas sinterizadas de dimensiones 30 x 3 x 0,5 mm fueron sometidas a tres ciclos de calentamiento hasta 827 °C, 977 °C y 1077 °C.

3.6.5 Espectroscopía Mössbauer

(La caracterización mediante Espectroscopía Mössbauer fue realizada en la Escuela de Ingeniería de Telecomunicación y Aeronáutica de Castelldefels, EETAC, de la Universidad Politécnica de Cataluña, UPC)

La Espectroscopía Mössbauer (MS, Mössbauer Spectroscopy) es una técnica de absorción nuclear resonante. Esta técnica de caracterización se basa en el efecto Mössbauer [20] el cual se produce cuando un núcleo radiactivo pasa de un estado excitado a su estado fundamental emitiendo un fotón, γ , y un núcleo próximo absorbe el fotón y pasa del estado fundamental a un estado excitado. El segundo núcleo se mantiene un tiempo determinado en el estado excitado para después regresar al estado fundamental. La caracterización de los materiales se realiza en base al tiempo de permanencia del segundo núcleo en el estado excitado. En la Figura 3.15 se muestra un esquema de la base de la técnica.

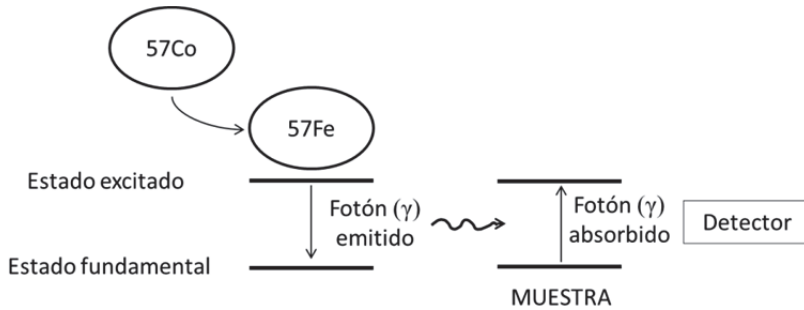


Figura 3.15. Esquema de la base de la espectroscopía Mössbauer.

En la medida de MS debe haber un “padre radioactivo” de la muestra que se quiere caracterizar, y debe cumplir una serie de condiciones en cuanto a energía y tipo de transición nuclear utilizada. En la práctica esto se traduce a que solo se puede realizar Espectroscopía Mössbauer a un limitado número de elementos, siendo el más común el ^{57}Fe .

Es una técnica sensible y da información sobre el estado cristaloquímico de cada átomo. Con ella se pueden detectar fases de manera cuantitativa que no se pueden distinguir por medio de la difracción de rayos X (XRD). La diferencia principal entre MS y XRD es que la primera no requiere periodicidad de red, mientras que XRD requiere un mínimo de periodicidad.

Esta técnica se aplica en aceros para identificación y cuantificación de fases. En la literatura se han encontrado algunos ejemplos en los que se utiliza para estudiar la austenita retenida, la maduración de la martensita o para cuantificar la cementita [21-25].

La espectroscopía Mössbauer se utiliza para estudiar las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno las cuales se conocen como interacciones hiperfinas. La Espectroscopia Mössbauer permite cuantificar estas interacciones mediante la medida de tres parámetros hiperfinos, también denominados parámetros Mössbauer: desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y campo magnético hiperfino.

El *desplazamiento isomérico* mide la diferencia entre la densidad electrónica de la fuente y la de la muestra, en este trabajo se han analizado los espectros obtenidos en relación al espectro característico de la ferrita ($\alpha\text{-Fe}$) a temperatura ambiente [26] mostrado en la Figura 3.16. Este espectro corresponde con tres sextetes con valores de campo magnético hiperfino de 33,5; 31,0 28,0 T y con isómeros de desplazamiento de -0,01; -0,02 y -0,05 mm/s [27].

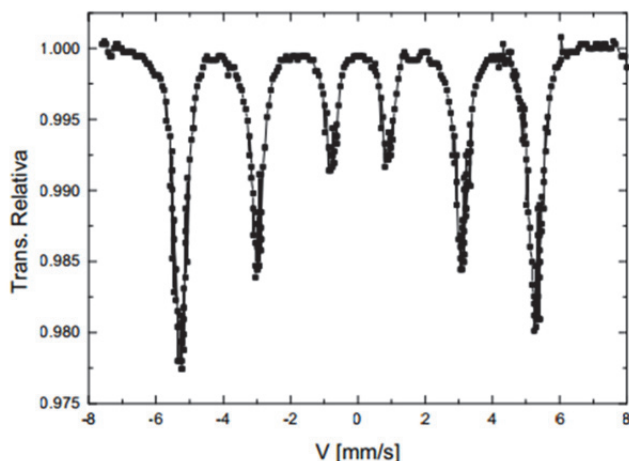


Figura 3.16. Espectro Mössbauer característico de la fase Ferrita (Fe- α) [26].

Se ha utilizado esta técnica con el fin de identificar y cuantificar las fases del acero presentes en el cermet M2/TiCN con diferentes porcentajes de C como técnica complementaria a la difracción de rayos X.

Los ensayos han sido realizados sobre probetas de 100 μm de espesor a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro estándar de aceleración constante con una fuente de 25 mCi de ^{57}Co embebida en una matriz de Rh. Los espectros fueron recogidos en 512 canales utilizando un analizador multicanal a una velocidad de 10 mm/s. El ajuste del espectro se realiza gracias al software NORMOS de Brand [28].

3.6.6 Microscopía electrónica de transmisión

(La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión fue realizada en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, CNME, de la Universidad Complutense de Madrid, UCM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) en este trabajo se utiliza para el estudio de los carburos de los elementos de aleación procedentes de la matriz de acero rápido formados durante la sinterización. El equipo utilizado para el análisis ha sido TEM, Jeol Jem 2000FX.

Para la preparación de las muestras ha sido necesaria la disolución de la matriz férrea de la pieza sinterizada. Para ello se introduce la pieza sinterizada en una disolución de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ en proporción 3:1 a temperatura ambiente y con agitación constante durante 4 horas. Tras la disolución de la matriz de acero los carburos de los elementos de aleación y las partículas de TiCN que no se han disuelto se secan en un rotavapor.

3.6.7 Caracterización magnética

Es importante conocer las propiedades magnéticas de materiales base acero ya que en la industria siderúrgica y metálica se está comenzando a implantar el control de calidad y la monitorización de la producción utilizando como método de ensayo no destructivo la medida de propiedades magnéticas.

En materiales con base acero se puede realizar el control de la microestructura, e indirectamente, de sus propiedades mecánicas, a través de la medida de propiedades magnéticas de una manera rápida, barata e inocua.

El conocimiento de las propiedades magnéticas de este cermet matriz acero cobra especial importancia debido a que, como se ha explicado en la introducción de este trabajo, la medida de las propiedades magnéticas también se utiliza como ensayo no destructivo en la industria del metal duro.

La caracterización magnética del cermet acero rápido, M2/TiCN con diferentes porcentajes de carbono se realiza a través de la medida de la temperatura de transformación magnética (temperatura de Curie) y de la medida del magnetismo de las piezas.

a) Termomagnetometría

Esta técnica se utiliza como complemento al análisis térmico diferencial, con el objeto de distinguir entre la transformación magnética y la transformación de fase los picos obtenidos en las curvas de DTA del cermet M2/TiCN con diferentes porcentajes de carbono.

La medida de la temperatura de Curie se ha realizado en un analizador termogravimétrico de la marca Perkin-Elmer TGA7 equipado con un pequeño imán permanente utilizado para realizar la termomagnetometría [29, 30]. La medida se realiza hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Durante todo el ensayo el imán está situado lo más cerca posible de la muestra y en la misma posición para que así el campo magnético que afecta a la muestra sea siempre el mismo. La medida de la temperatura de Curie se realiza gracias a que al inicio del ensayo la muestra es ferromagnética, al alcanzar la temperatura de Curie se transforma en paramagnética, por lo tanto ya no es atraída por el imán y la medida del peso de la muestra cae de manera brusca.

b) Propiedades magnéticas

(Las medidas de magnetismo fueron realizadas en la facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, UCM)

La medida del magnetismo se realizó en un magnetómetro MPMS-XL (Magnetic Properties Measurement System) tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), se aplicó un campo magnético de 5T en los dos sentidos (+5T) a 300K.

Gracias a las medidas de saturación magnética y fuerza coercitiva realizadas durante la magnetización y desmagnetización de la muestra se obtuvieron los ciclos de histéresis tanto cermet acero rápido M2/TiCN con diferentes porcentajes de C, 0; 0,5 y 1,0 %C.

3.6.8 Medida de dureza

La medida de dureza Vickers se realiza en durómetro de la marca Wilson Wolpert modelo 930. El indentador utilizado es un diamante de forma piramidal de ángulo entre caras opuestas de 136° de acuerdo con el estándar ISO 146. La medida se realiza siguiendo la norma para materiales pulvimetalúrgicos MPIF 43 [31], aplicando una carga de 30N mantenida durante 10 segundos efectuándose un mínimo de 5 indentaciones por cada probeta.

3.6.9 Medida de tenacidad

(Las medidas de tenacidad fueron realizadas en la E. T. S. I. de Caminos, canales y puertos de la Universidad Politécnica de Madrid, UPM)

El estudio de la tenacidad a fractura en cermets presenta cierta dificultad. Estos son materiales compuestos con diferentes porcentajes de dos componentes, metal y cerámico, que presentan una tenacidad a fractura muy diferente.

Por lo general la medida de tenacidad a fractura en cermets se puede realizar mediante el método Palmquist o mediante ensayo de flexión en tres puntos.

En el primero de los métodos la medida de tenacidad se relaciona con la longitud de las grietas en una huella tipo Vickers producida tras una indentación [32].

En este trabajo no ha sido posible la evaluación de la tenacidad de los materiales mediante este método debido a que no se observan las grietas producidas por la indentación (Figura 3.17).

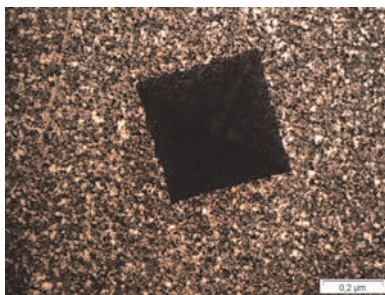


Figura 3.17. Imagen tomada con microscopio óptico de la huella tipo Vickers realizada tras indentación de 30 Kg.

La medida de tenacidad de las muestras se lleva a cabo mediante ensayos de flexión en tres puntos para cuya realización se ha utilizado una máquina universal de ensayos Instron 8010 con una célula de carga de 1 kN. El control del ensayo se llevó a cabo mediante el software Wavemaker (Instron corp.). El ensayo se realiza a temperatura

ambiente a una velocidad de 100 $\mu\text{m/mm}$, siendo la carga inicial 10 N y la frecuencia de toma de datos 10 Hz.

Antes del ensayo las probetas de dimensiones 28 mm x 3,6 mm x 3,2 mm son entalladas mediante corte con haz de láser femtopulsado alcanzando radios de entalla de pocas micras de espesor.

Para el cálculo de la tenacidad se utilizó la expresión de la Ecuación 3.10 [33] válida para cualquier relación entalla/canto:

$$K_1 = \frac{3PL\sqrt{\pi a}}{2W^2} \left(\frac{A - \frac{a}{W}B + \left(\frac{a}{W}\right)^2 C - \left(\frac{a}{W}\right)^3 D + \left(\frac{a}{W}\right)^4 E}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{2a}{W}\right) \sqrt{\pi}} \right) \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Siendo:

$$\begin{aligned} A &= 1,989 - 0,356 \frac{W}{L}; & B &= 1,217 - 0,315 \frac{W}{L}; & C &= 3,212 - 0,705 \frac{W}{L}; \\ D &= 3,222 - 0,020 \frac{W}{L}; & E &= 1,226 - 0,015 \frac{W}{L} \end{aligned}$$

a : Longitud de la entalla (m); P : Carga por unidad de espesor de la probeta (N/m^2);

W : Canto de la probeta (m); L : Distancia entre apoyos (0,02 m).

3.7 Comportamiento a oxidación.

Los materiales objeto de estudio en este trabajo están orientados a la fabricación de herramientas, por lo tanto deben poseer ciertas características que comporta su utilización. Al alcanzar altas temperaturas durante las operaciones de corte deben tener una alta resistencia a la oxidación y mantenerla a altas temperaturas. En la literatura existen múltiples estudios de la resistencia a la oxidación a alta temperatura (500 °C-800 °C) de carburo cementado [34-36]. Además también se han encontrado trabajos [37, 38] en los que se estudia la alta estabilidad termodinámica de cermet reforzados con TiCN convencionales (matriz Ni y/o Co) en ambientes oxidantes, y en todos se observa que no son estables a 1000°C en aire.

Sin embargo la literatura relativa a estudios de resistencia a la oxidación de materiales tipo cermet o metal duro con matriz Fe es escasa. Wittmann [39] comparó la resistencia a la oxidación de un metal duro matriz Co con metal duro matriz aleación de Fe; y Gómez [15] estudió la resistencia a la oxidación del cermet M2/TiCN. En este trabajo se completa esta última investigación que comenzó a desarrollarse en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UC3M.

El estudio del comportamiento a oxidación se realiza sobre el cermet (M2+0,5%Co)/TiCN tanto en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico. Han sido realizados dos tipos de experimentos para la medida de la resistencia a la oxidación de los materiales, experimentos en horno y mediante análisis termogravimétrico.

3.7.1 Horno.

Los ensayos de oxidación se realizan en un horno tipo mufla con atmósfera de aire estático. Las temperaturas a las cuales se realizan los experimentos han sido elegidas en base a los ensayos de oxidación realizados a carburos cementados y cermets encontrados en la bibliografía [34, 36, 40], 500°C, 800°C y 1000°C cada uno durante 120 horas.

Para el estudio de la cinética de oxidación se ha realizado el ensayo de oxidación a 1000 °C durante diferentes tiempos de exposición: 12, 24, 48 y 120 horas.

3.7.2 Termogravimetría.

La técnica de termogravimetría se engloba dentro de los métodos de análisis térmico. En este caso se somete a la muestra a un aumento de la temperatura y se registran los cambios de peso producidos con respecto a un material de referencia inerte.

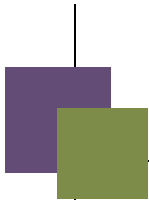
Este ensayo de oxidación realizado mediante la técnica termogravimetría ha sido realizado en el mismo equipo que el Análisis Térmico Diferencial, SETSYS evolution de la empresa Bonsai Advanced Technologies. En este caso la atmósfera utilizada fue aire comprimido y se llevó a cabo a 1000 °C durante 10 horas.

3.8 Bibliografía.

1. Andersson, J.O., et al., *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. Calphad, 2002. **26**(2): p. 273-312.
2. Young, T., *An essay on the cohesion of fluids*. Phil Trans Roy Soc, 1805. **95**: p. 65.
3. ASTM D7334 - 08 *Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement*, in 2008, ASTM International.
4. Zgalat-Lozynskyy, O., M. Herrmann, and A. Ragulya, *Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(5): p. 809-813.
5. Angerer, P., et al., *Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(11): p. 1919-1927.
6. E. Ruiz-Navas, C.E.d.C., F. Velasco López, J.M. Torralba Castelló, *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos*. Revista de Metalurgia, 2000. **36**: p. 279-286.
7. Suryanarayana, C., ed. *Mechanical Alloying and Milling*. ed. M. Engineering. 2004, Marcel Dekker: New York.
8. Feng, P., et al., *Influence of preparation process on sintering behavior and mechanical properties of ultrafine grained Ti(C, N)-based cermets*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(3): p. 531-536.
9. Tokita, M., *Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering*. Materials Science Forum, 1999. **308-311**: p. 83-8888.
10. Hulbert, D.M., et al., *A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **60**(10): p. 835-838.
11. Alvaredo P., G.E., Vanmeensel K., Van der Biest O. *Manufacturing of Fe-based MMC's by Spark Plasma Sintering (SPS)*. in *17º Plansee Seminar*. 2009. Reutte (Austria).
12. Alvarez, M. and J.M. Sánchez, *Spark plasma sintering of Ti(C, N) cermets with intermetallic binder phases*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(1): p. 107-118.
13. Hoyle, G., ed. *High Speed Steels*. 1988, Ed. Butterworth & Co.
14. *ASM Metals Handbook*. Vol. 4 Heat treating. 1991, ASM International.
15. Gómez, B., A. Jiménez-Suarez, and E. Gordo, *Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 360-366.
16. *Standard test method for metal powder skeletal density by Helium or Nitrogen Pycnometry*. 2002.

17. Cullity, B.D., ed. *Elements of X-Ray diffraction*. 1956, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
18. Rabanal Jiménez, M.E., *Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de las ferritas MFe_2O_4 ($M= Mg$ y Ni)*- tesis doctoral, in *Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. . 2002, Universidad Carlos III Leganés.
19. Schaller G., F.G., *Mechanical Spectroscopy Q-1*. 2001: Gremaud.
20. Giovanelli, R. and A. Orefice, *Physical discussion of the Mössbauer effect*. Physica B: Condensed Matter, 2000. **293**(1–2): p. 155-163.
21. Mijovilovich, A., et al., *Mössbauer study of the retained austenitic phase in multiphase steels*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **283**(1–2): p. 65-69.
22. Sauvage, X., et al., *Phase transformations in surface layers of machined steels investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectrometry*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **362**(1–2): p. 181-186.
23. Siddique, M., et al., *Crystallization and phase identification of Fe50Cr14Mo14C14B6X2 bulk amorphous steels by Mössbauer spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **482**(1–2): p. L25-L28.
24. Choo, W.K. and R. Kaplow, *Mössbauer measurements on the aging of iron-carbon martensite*. Acta Metallurgica, 1973. **21**(6): p. 725-732.
25. Ino, H., et al., *A study of interstitial atom configuration in fresh and aged iron-carbon martensite by mossbauer spectroscopy*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(1): p. 9-20.
26. Gonser, U., *Proceedings of the School on Application of Nuclear Gamma Resonant Spectroscopy (Mössbauer Spectroscopy)*, ed. N.A.E.a.G. Denardo. 1988, Singapore: World Scientific.
27. Laneri K.F., D.J., Mercader R.C., Gregorutti R.W., Sarutti J. L., *Thermal dependence of austempering transformation kinetics of compacted graphite cast iron*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**: p. 51-58.
28. Brand R., L.L., Herlach D., *The evaluation of hyperfine field distributions in overlapping and asymmetric Mossbauer spectra: a study of the amorphous alloy $Pd_{77.5-x}Cu_6Si_{16.5}Fe_x$* . Journal of Physics F: Metal Physics, 1984. **13**: p. 675-668.
29. Rupard, R.G. and P.K. Gallagher, *The thermal decomposition of coprecipitates and physical mixtures of magnesium-iron oxalates*. Thermochemica Acta, 1996. **272**(0): p. 11-26.
30. Rabanal, M.E., et al., *Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143–144**(0): p. 470-474.
31. *MPIF Standard 43. Standard Test Method for Metal Powder and PM Products, , in Determination of Hardness of Powder Metallurgy Products*. . 1992.

32. Ponton C.B., R., *Vickers indentation fracture toughness test-part 1-Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations*. Materials Science and Technology, 1989. **5**: p. 865-872.
33. Guinea, G.V., et al., *Stress intensity factor, compliance and CMOD for a general three-point-bend beam*. International Journal of Fracture, 1998. **89**(2): p. 103-116.
34. Basu, S.N. and V.K. Sarin, *Oxidation behavior of WC-Co*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **209**(1-2): p. 206-212.
35. Shi, X., et al., *Oxidation of ultrafine-cemented carbide prepared from nanocrystalline WC-10Co composite powder*. Ceramics International, 2008. **34**(8): p. 2043-2049.
36. Aristizabal, M., et al., *Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2754-2760.
37. Monteverde, F. and A. Bellosi, *Oxidation behavior of titanium carbonitride based materials*. Corrosion Science, 2002. **44**(9): p. 1967-1982.
38. Yang, Q., et al., *Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets in static air*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **506**(1): p. 461-467.
39. Wittmann, B., *Hardmetals based on alternative binders*. 2002, TU Wien: Viena.
40. Yang, Q., et al., *Early high temperature oxidation behaviour of Ti(C,N)-based cermets in air*. Corrosion Science, 2010. **52**(10): p. 3205-3211.



Capítulo 4

Influencia de la composición de la matriz en cermets Fe/TiCN

4.1	Diagramas de fases.....	85
4.2	Estudio de mojabilidad.....	87
4.2.1	Influencia de los elementos de aleación de la matriz.....	87
4.2.2	Influencia del contenido de carbono en la matriz.	94
4.3	Microestructura y propiedades de cermets (M + X %C)/TiCN.....	96
4.4	Composición de Ti(C, N) tras la sinterización.	98
4.5	Conclusiones parciales.....	100
4.6	Bibliografía.....	101

En este primer capítulo de resultados se muestra la influencia de la composición de la matriz sobre los parámetros del sistema que son relevantes para el procesamiento de los materiales, es decir, temperatura de formación de fase líquida y mojabilidad de la fase líquida sobre la fase cerámica, para después estudiar su influencia en las propiedades del material tras la sinterización.

Para la realización de este estudio se han elegido dos aceros comerciales como matriz metálica: acero inoxidable (grado 430) de composición Fe-16%Cr y acero rápido (grado M2) de composición Fe-6,2%W4,8%Mo4,1%Cr. Los resultados obtenidos en el estudio de los cermetes 430/TiCN y M2/TiCN se comparan con los obtenidos en el cermet Fe/TiCN que se presenta como el material de referencia.

Para el estudio de la influencia de carbono se añaden diferentes porcentajes de C comprendidos entre 0 y 1 % en peso a las tres matrices base Fe estudiadas: Fe, acero inoxidable y acero rápido.

4.1 Diagramas de fases.

En primer lugar se muestran los diagramas de fases de los tres sistemas matriz/refuerzo estudiados, Fe/TiCN; acero inoxidable/TiCN y acero rápido/TiCN. Gracias a los diagramas de fase calculados mediante el software ThermoCalc se puede estudiar la influencia del contenido de C en el comportamiento de estos sistemas con la temperatura. En la Figura 4.1 se muestran los diagramas de fase de cada uno de los cermetes Fe/TiCN; 430/TiCN y M2/TiCN en función del contenido total de C en el sistema.

Los diagramas de fase de los cermetes M2/TiCN y 430/TiCN serán estudiados en profundidad en el Capítulo 5 y en el Anexo II de este trabajo, respectivamente. No obstante, de los diagramas correspondientes a los tres sistemas en la Figura 4.1 se pueden extraer algunas observaciones: (1) El programa predice la presencia de TiCN como una fase estable en todas las regiones del diagrama y no predice ninguna reacción entre matriz y refuerzo. (2) Se observa que el contenido de carbono tiene una gran influencia en la temperatura de liquidus y en la de solidus. Al aumentar el contenido de carbono disminuyen las dos temperaturas en los tres sistemas. Además, el intervalo de temperatura entre ambas aumenta notablemente al aumentar el contenido de C. Este hecho puede jugar un papel muy importante en el procesamiento de los cermetes debido a que se lleva a cabo mediante sinterización en fase líquida.

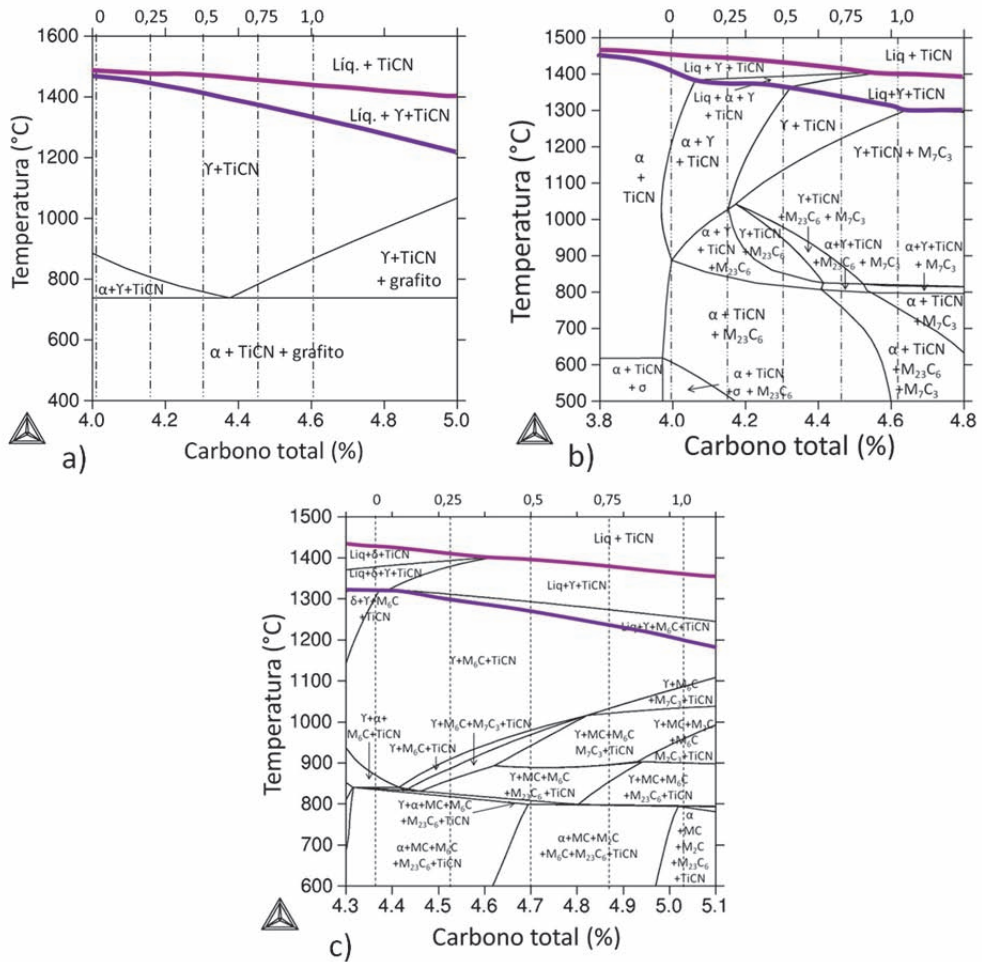


Figura 4.1. Diagramas de fase de los sistemas matriz/refuerzo estudiados: Fe/TiCN, acero inoxidable (430)/TiCN y acero rápido (M2)/TiCN con respecto al contenido de C calculados mediante el software ThermoCalc.

4.2 Estudio de mojabilidad.

Otro de los aspectos importantes en la sinterización en fase líquida es la mojabilidad entre la fase líquida y el refuerzo. Con el objetivo de estudiar la influencia de la composición de la matriz en la mojabilidad se han realizado diversos ensayos en los que se ha estudiado la evolución de la medida de ángulo de contacto con la temperatura. Los resultados completos de ese estudio se muestran en el anexo I del trabajo.

En este apartado se muestran los resultados más relevantes de estos ensayos, que incluyen la medida de ángulo de contacto utilizando muestras metálicas de diversas composiciones y el estudio de la intercara formada con el sustrato cerámico tras el ensayo.

4.2.1 Influencia de los elementos de aleación de la matriz.

El TiCN presenta baja mojabilidad con los metales Fe, Co y Ni [1]. Muchos autores han indicado que la mojabilidad entre la matriz metálica y las partículas de TiCN puede mejorar con la adición al metal de elementos de aleación como Mo [2-5] o Cr [6]; o carburos como Mo_2C , WC, TaC, VC o NbC [2, 7-9]. Esta mejora de la mojabilidad entre fases se refleja en un aumento de la densidad de los cermetes y una mejora en sus propiedades. Sin embargo, todos los estudios de mojabilidad sobre TiCN que se han encontrado en la bibliografía se refieren a matrices metálicas de Ni y Co, y en ninguno de ellos ha sido estudiada de manera sistemática la disminución en el ángulo de contacto entre las fases debida a la presencia de elementos de aleación.

En este trabajo se ha determinado la influencia de los elementos de aleación presentes en el acero inoxidable 430 (Fe-Cr) y en el acero rápido M2 (Fe-WMoCr) en la mojabilidad del Fe sobre TiCN, para lo cual se han realizado ensayos de medida de ángulo de contacto a alta temperatura utilizando como muestra metálica diferentes composiciones base Fe sobre un sustrato de TiCN.

a. Matriz de referencia: Fe.

En la Figura 4.2 se muestra la sección transversal de la gota de Fe sobre el sustrato de TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto y el detalle de la intercara formada entre muestra y sustrato tras el ensayo. En esta imagen queda reflejada la nula mojabilidad entre estas dos fases cuyo ángulo de contacto es 100° a 1560°C .

Los resultados de los análisis realizados mediante EDS de la composición de la intercara formada entre el Fe y el TiCN tras el ensayo, se muestran en la Tabla 4.1. Se observa que entre la muestra y el sustrato se forma una intercara de $5\text{ }\mu\text{m}$ de espesor cuya composición, analizada mediante EDS, muestra de manera mayoritaria Ti y N, Ti (72,3 %at.) y N (22,9 %at.). Además se observa un aumento en el contenido de C en la muestra de Fe (6,1%at.) en comparación con el contenido inicial de C en la muestra que no supera el 0,45 %at.

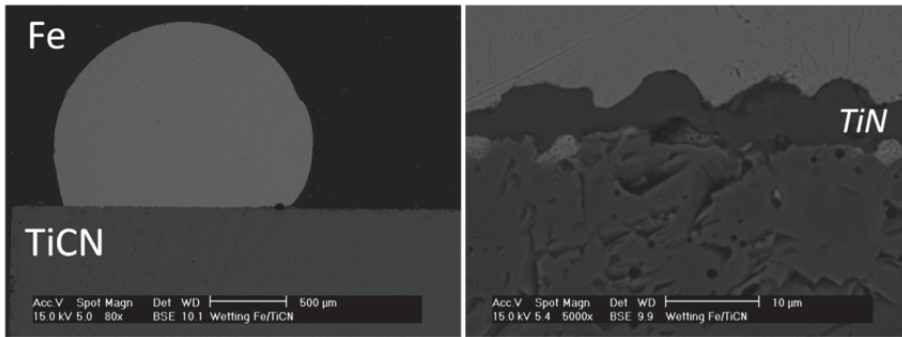


Figura 4.2. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe y el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

Tabla 4.1. Análisis realizado por EDS de la composición de sustrato, intercara y muestra tras el ensayo de medida de ángulo de contacto entre Fe y TiCN.

(% at.)	Fe	Ti	N	C
Muestra	88,2	1,1	4,6	<u>6,1</u>
Intercara	2,4	72,3	22,9	2,4
Sustrato	0,6	55,7	21,6	22,3

Como ya se ha explicado en el capítulo de introducción, el TiCN es una solución sólida de TiC y TiN, que presenta una estructura tipo NaCl en la cual los átomos de Ti se sitúan en las posiciones FCC, y los átomos de C y N se sitúan de forma arbitraria en los huecos octaédricos [10]. Pero esta disposición es sensible a los cambios de presión y temperatura, de manera que, durante el calentamiento, el C o el N difunden hacia la matriz dejando vacantes en una estructura sub-estequiométrica [11].

Esta intercara de TiN sub-estequiométrico se forma debido a la mayor solubilidad del TiC que del TiN en Fe [12, 13]. Este comportamiento es similar al encontrado en experimentos realizados con Ni y TiCN [14] en los que el Ni reacciona preferentemente con el TiC dejando un TiCN enriquecido en N.

b. Acero inoxidable: Fe-16Cr.

Cuando la muestra de Fe presenta un 16% de Cr como es el caso del acero inoxidable 430, la mojabilidad mejora de manera considerable. El ángulo de contacto entre fases se reduce de 100° (1560°C) en el sistema Fe/TiCN a 52° (1524°C) en el sistema Fe-16Cr/TiCN. La imagen final de la gota de acero inoxidable sobre TiCN formada tras el ensayo de ángulo de contacto y el detalle de la intercara formada entre muestra y sustrato tras el ensayo se muestra en la Figura 4.3.

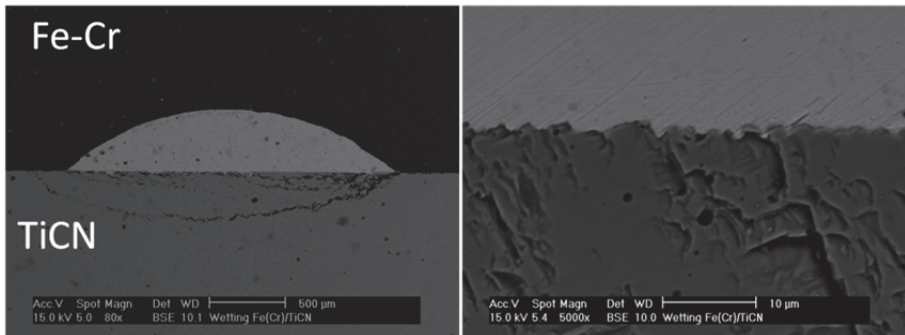


Figura 4.3. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe-16Cr sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe-16Cr y el sustrato de $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

En la Figura 4.4 se muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo de ensayo de las muestras Fe y Fe-16Cr sobre TiCN. Hay que destacar que el ángulo de contacto entre el Fe y el TiCN es constante durante todo el ensayo, lo que puede indicar que la intercara se forma en los primeros estadios de la formación de la gota de Fe.

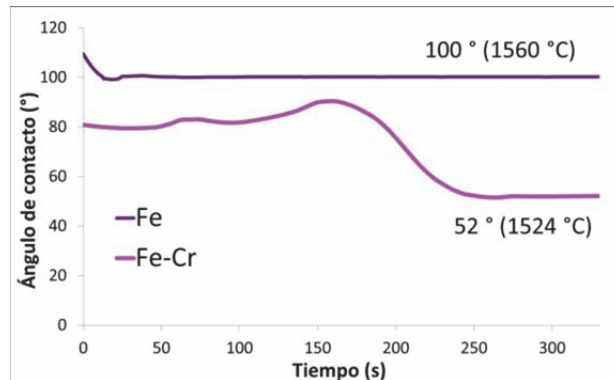


Figura 4.4. Comparación de la evolución del ángulo de contacto con el tiempo de ensayo de Fe y Fe-16Cr sobre un sustrato de $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

Por el contrario, la curva correspondiente con la evolución del ángulo de contacto entre Fe-16Cr y TiCN presenta una disminución brusca un tiempo después de la formación de la gota. Al observar la intercara entre la muestra de acero inoxidable y TiCN de la Figura 4.3 no se aprecia la formación de ningún compuesto en la intercara, por lo que, la disminución del ángulo de contacto indica únicamente la extensión de la gota sobre el sustrato.

c. Acero rápido: Fe-6,2W4,8Mo4,1Cr.

Antes de estudiar la mojabilidad del tercer sistema: acero rápido, M2 (Fe-6,2W-4,8Mo-4,1Cr) sobre un sustrato de TiCN, se presentan los resultados del estudio de la influencia de 4,8Mo, 4,8Mo₂C y 6,2W por separado en la mojabilidad del Fe sobre TiCN. Estos ensayos han sido elegidos porque según lo encontrado en la bibliografía el Mo, Mo₂C y WC son los responsables de la disminución del ángulo de contacto entre la matriz metálica y el refuerzo TiCN.

En la Figura 4.5 se muestra la imagen final de la gota de Fe-4,8Mo sobre el sustrato TiCN así como la intercara formada entre ambas fases. El ángulo de contacto final tras el ensayo es similar al obtenido en el ensayo sin Mo, 102° (1556 °C). La intercara entre las dos fases también es similar a la del ensayo sin Mo: presenta un espesor de 5µm y en su composición muestra de manera mayoritaria Ti y N. Se puede concluir que la adición de Mo a la muestra de Fe en el porcentaje estudiado no presenta ninguna influencia en la interacción con el sustrato y, por lo tanto, en su mojabilidad.

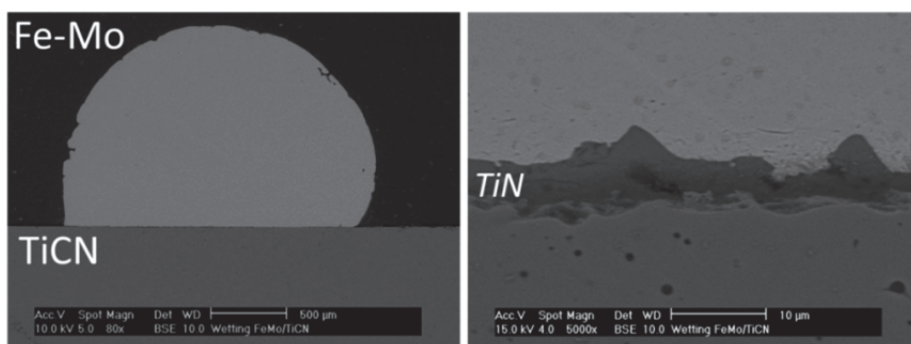


Figura 4.5. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe-4,8Mo sobre el sustrato de TiC_{0,5}N_{0,5} tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe-4,8Mo y el sustrato de TiC_{0,5}N_{0,5} tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

En otros trabajos se ha observado que la mejora de la mojabilidad entre matriz metálica y TiCN cuando se adiciona Mo se produce porque el Mo forma una solución sólida con el TiCN: (Ti, Mo)CN [7]. El análisis de la composición de la intercara realizado mediante EDS, (Tabla 4.2) no muestra Mo, por lo tanto esta solución sólida no se forma en este caso. Esta puede ser la razón por la que el ángulo de contacto no se altera con la adición de Mo.

Tabla 4.2. Análisis de la composición de la intercara entre Fe-4,8Mo y TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

(% at.)	Fe	Mo	Ti	N	C
Intercara	-	0,05	53,4	37,6	7,2

Cuando el ensayo se realiza a una muestra de Fe-4,8Mo₂C el ángulo de contacto sí disminuye de manera considerable a 37° (1530 °C). En la Figura 4.6 se observa como la gota de Mo₂C moja al sustrato de TiCN y la intercara formada entre las dos fases.

La intercara presenta zonas de diferente contraste. Atendiendo al análisis de la composición, la zona clara corresponde a la muestra de Fe enriquecida en Mo_2C . La presencia de Mo en el análisis de la zona oscura de la intercara indica la formación de la solución sólida (Ti, Mo) CN responsable de la disminución del ángulo de contacto respecto a la muestra de Fe.

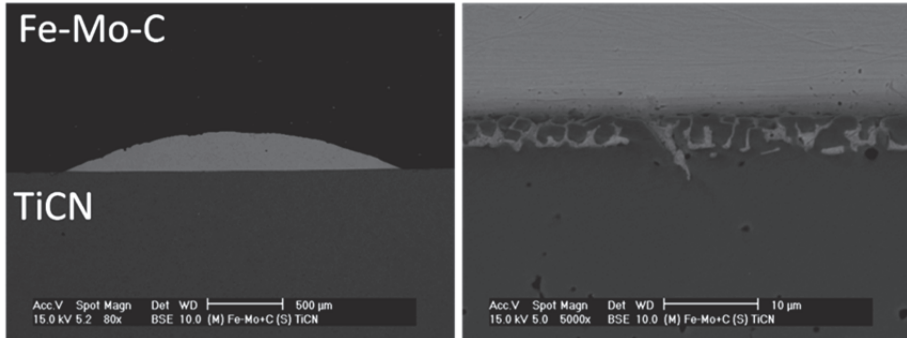


Figura 4.6. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe-4,8Mo-C sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe-4,8Mo-C y el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

Tabla 4.3. Análisis de la composición de la intercara entre Fe-4,8Mo₂C y TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

(% at.)	Fe	Mo	Ti	N	C
Zona oscura	3,1	<u>0,3</u>	40,1	43,7	12,8
Zona clara	74,9	2,5	4,8	3,1	14,7

En la Figura 4.7 se muestra la imagen final de la gota de Fe-6,2WC sobre el sustrato TiCN así como la intercara formada entre ambas fases. Se observa que la adición de WC también disminuye el ángulo de contacto entre las fases en relación con el encontrado en el sistema de referencia Fe/TiCN. El ángulo de contacto se reduce de 100° (1560 °C) a 70° (1556 °C).

Al examinar la intercara formada entre las dos fases se aprecia que la muestra metálica ha disuelto el sustrato de TiCN. Esta intercara presenta una zona clara y otra oscura cuya composición se muestra en la

Tabla 4.4. La presencia de un cierto porcentaje de W confirma que ambas zonas corresponden con la solución sólida (Ti, W) CN responsable del menor ángulo de contacto de esta aleación, la diferencia en la tonalidad es debida al menor porcentaje de C de la zona oscura.

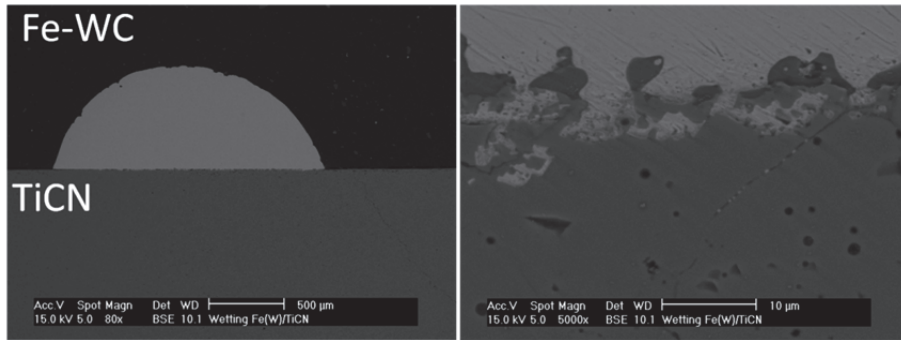


Figura 4.7. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe-6,2W sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe-6,2W y el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

Tabla 4.4. Análisis de la composición de la intercara entre Fe-6,2WC y TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

(% at.)	Fe	W	Ti	N	C
Zona clara	1,9	<u>0,3</u>	67,1	27,2	3,5
Zona oscura	1,2	<u>0,3</u>	50,2	35,9	12,1

En la Figura 4.8 se muestra la evolución del ángulo de contacto de Fe-Mo, Fe-Mo₂C y Fe-WC durante el ensayo sobre el sustrato de TiCN y se compara con la evolución de la muestra de referencia Fe.

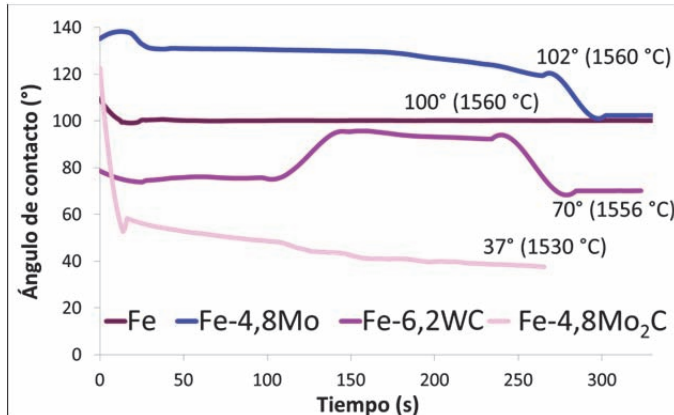


Figura 4.8. Evolución del ángulo de contacto durante el ensayo de Fe, Fe-Mo, Fe-Mo₂C y WC sobre un sustrato de TiCN.

Tras el estudio de la influencia en el ángulo de contacto de los elementos de aleación presentes en el acero rápido sobre el TiCN, a continuación se muestra la gota formada tras el ensayo del acero rápido, M2 (Fe-6,2W-4,8Mo-4,1Cr) sobre TiCN y la intercara formada (Figura 4.9).

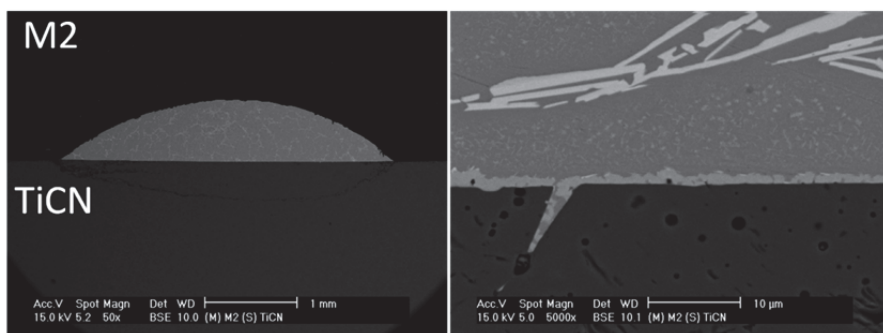


Figura 4.9. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de Fe-6,2W4,8Mo4,1Cr (acero rápido, M2) sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de Fe-6,2W4,8Mo4,1Cr (acero rápido, M2) y el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

La gota de acero rápido M2 forma un ángulo de contacto de 65° (1528°C) con el sustrato de TiCN y la intercara entre muestra y sustrato son carburos de los elementos de aleación propios del acero rápido. El análisis composicional de la superficie del sustrato justo debajo de la intercara muestra la presencia de W y Mo además de un menor porcentaje de C que el TiCN de partida, lo cual indica que se forma la solución sólida (Ti, W, Mo) CN en la superficie del sustrato (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Análisis de la composición del sustrato de TiCN debajo de la intercara con la muestra de acero tras el ensayo de ángulo de contacto.

(% at.)	Fe	W	Mo	Cr	V	Ti	N	C
Sustrato	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	52,5	25,8	20,5

Al comparar la mojabilidad de las matrices de Fe, acero inoxidable y acero rápido sobre el sustrato de TiCN (Figura 4.10) se demuestra que ambos aceros mejoran la mojabilidad del Fe, encontrando el menor ángulo de contacto cuando la muestra es acero inoxidable, Fe-16Cr.

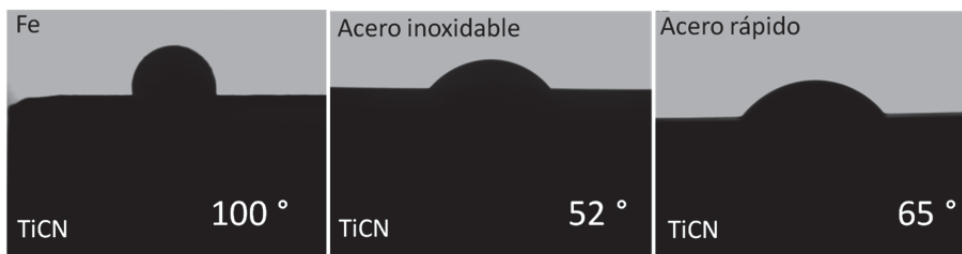


Figura 4.10. Imagen final tras los ensayos de medida de ángulo de contacto de las muestras Fe, acero inoxidable, 430 y acero rápido, M2 sobre el sustrato $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

4.2.2 Influencia del contenido de carbono en la matriz.

Mediante la medida de ángulo de contacto se podido observar la influencia del porcentaje de carbono añadido a la matriz sobre la mojabilidad de la fase líquida formada. En la Figura 4.11 se muestra la evolución del ángulo de contacto con la temperatura y el tiempo de ensayo. Se observa que la adición de C a la muestra de acero rápido disminuye el ángulo de contacto con el sustrato de TiCN mejorando la mojabilidad entre matriz y refuerzo, sin embargo, el menor valor de ángulo de contacto se observa en la muestra con 0,5 %C.

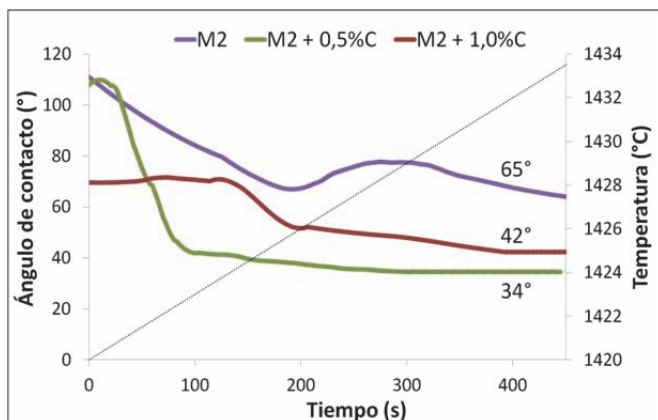


Figura 4.11. Comparación de la evolución del ángulo de contacto con el tiempo de ensayo de M2; M2 + 0,5%C y M2 + 1,0%C sobre un sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

En la Figura 4.12 se muestra la imagen de los sustratos de (M2 + 0,5 %C) y (M2 + 1,0 %C) tras el ensayo, así como la intercara con el sustrato de TiCN. Se observa que la intercara entre (M2 + 0,5 %C) y TiCN no muestra los carburos de los elementos de aleación precipitados al igual que ocurre en la intercara de M2/TiCN y (M2 + 1,0 %C)/TiCN. Esta puede ser la razón por la cual el ángulo de contacto es menor en la muestra con 0,5 %C.

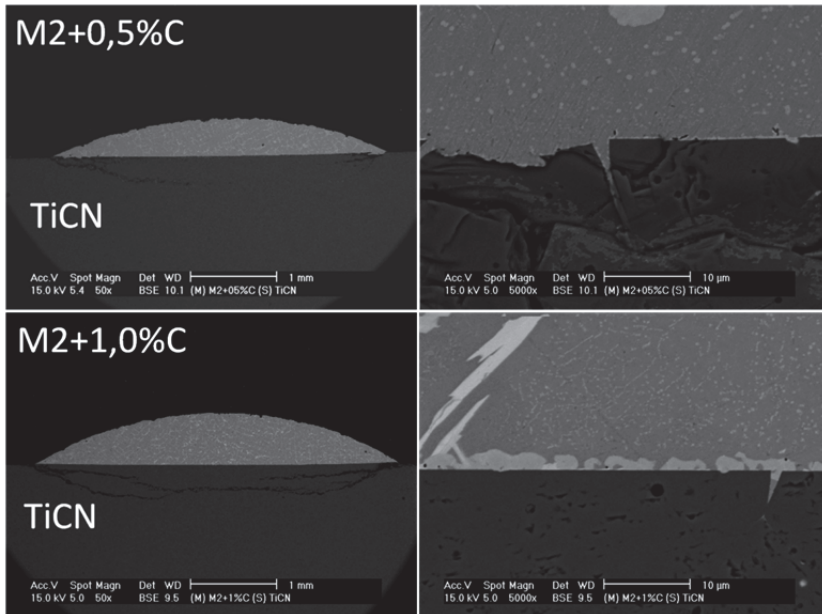


Figura 4.12. Izquierda: Imagen de la sección transversal de la gota de M2 + 0,5%C y M2 + 1,0%C sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto. Derecha: Detalle de la intercara entre la gota de M2 + 0,5%C y M2 + 1,0%C sobre el sustrato de $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

4.3 Microestructura y propiedades de cermets (M + X %C)/TiCN.

La diferente composición de la matriz metálica se refleja en un diferente comportamiento de la fase líquida sobre el sustrato de TiCN durante el procesamiento de los cermets la cual tiene consecuencias en su microestructura y propiedades finales.

En la Figura 4.13 se muestra la microestructura de los tres cermets objeto de estudio, Fe/TiCN, 430/TiCN y M2/TiCN, tras su sinterización llevada a cabo a 1450 °C en los dos primeros sistemas y a 1400 °C en el cermet con matriz acero rápido. Las microestructura de los dos primeros presenta dos fases diferenciadas: una fase gris que corresponde a la matriz base Fe y otra fase oscura correspondiente con las partículas cerámicas de refuerzo, TiCN. En la microestructura del cermet con matriz acero rápido se observa una tercera fase de contraste brillante correspondiente con los carburos de los elementos de aleación propios de este acero.

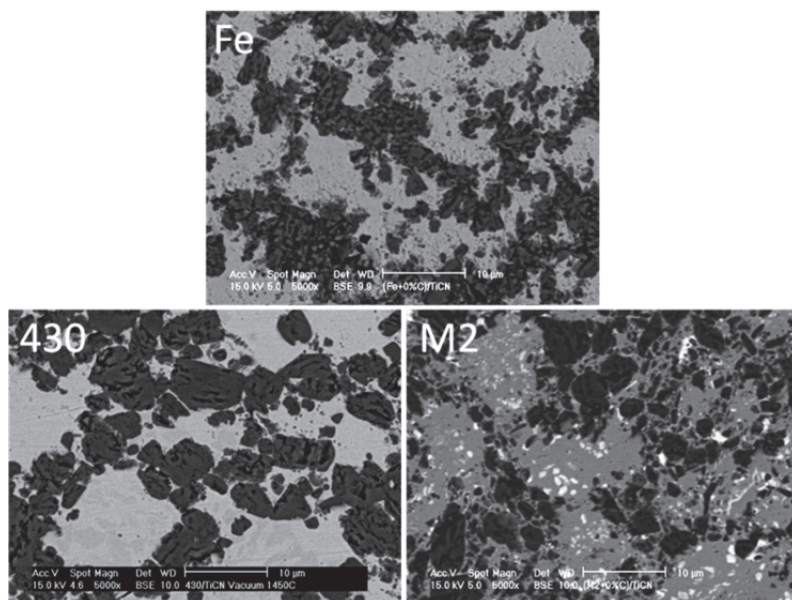


Figura 4.13. Microestructuras obtenidas mediante SEM de los cermets Fe/TiCN; acero inoxidable 430/TiCN y acero rápido M2/TiCN tras sinterización a 1450 °C en los dos primeros sistemas y a 1400 °C en el cermet matriz M2.

La microestructura del cermet Fe/TiCN es un reflejo de la poca mojabilidad observada en el ensayo de medida de ángulo de contacto. En esta microestructura las partículas de TiCN se encuentran aglomeradas y muestran una pobre unión con la matriz, mientras que en las microestructuras correspondientes con los cermets de matriz acero se observa una mejor dispersión de las partículas de refuerzo y una mejor unión entre fases.

En las Figura 4.14, Figura 4.15 y Figura 4.16 se muestran los valores de densidad relativa y dureza para los cermets sinterizados Fe/TiCN, acero inoxidable, 430/TiCN y acero rápido, M2/TiCN, respectivamente, en relación con el porcentaje de C.

A la vista de estos resultados se puede concluir que al aumentar el contenido de C aumenta la densidad de los tres sistemas. Esto es debido a 1) una disminución del ángulo de contacto 2) disminución de las temperaturas de liquidus y de solidus al aumentar el contenido de C.

Con el contenido de carbono también aumenta la dureza de las piezas, excepto en el sistema 430/TiCN en el que el mayor valor de dureza se alcanza cuando el contenido de carbono es 0,5 %.

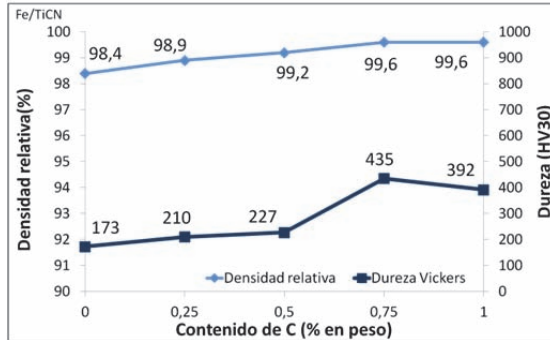


Figura 4.14. Valores de densidad relativa y dureza del cermet Fe/TiCN en relación con el contenido de C.

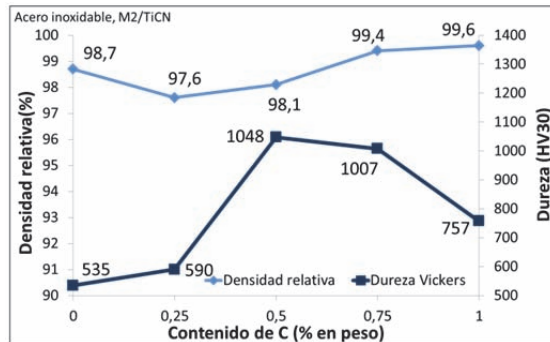


Figura 4.15. Valores de densidad relativa y dureza del cermet acero inoxidable, 430/TiCN en relación con el contenido de C.

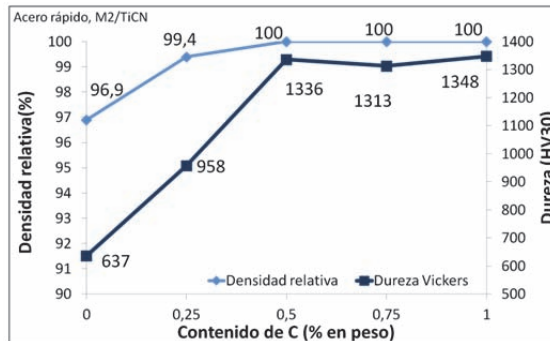


Figura 4.16. Valores de densidad relativa y dureza del cermet acero rápido, M2/TiCN en relación con el contenido de C.

4.4 Composición de Ti(C, N) tras la sinterización.

Otro de los aspectos que es importante conocer en cermetes es la composición del refuerzo Ti(C, N) tras la sinterización. Como ya ha sido comentado, la composición de TiCN es sensible a cambios de presión y temperatura [11], de manera que, durante la sinterización se producen cambios en la composición del refuerzo que tendrán una gran influencia en las propiedades finales del cermet [15-17].

En la Figura 4.2 se ha observado que tras el calentamiento de una muestra de Fe sobre un sustrato de TiCN se forma una intercara que presenta en su composición Ti y N. Esto es debido a la mayor solubilidad del TiC que del TiN en Fe [12, 13]. Esta mayor solubilidad queda corroborada al estudiar la intercara formada entre el acero rápido M2 y TiC y la intercara del mismo acero M2 sobre TiN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto llevado a cabo hasta 1432 °C (Figura 4.17).

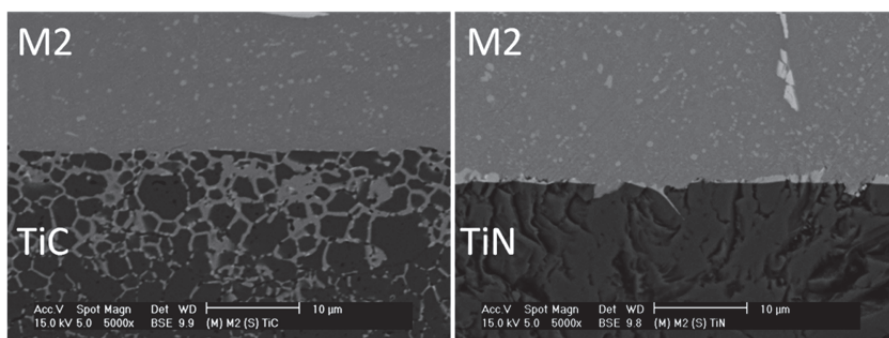


Figura 4.17. Detalle de la intercara entre la gota de M2 y el sustrato de TiC (izquierda) y el sustrato de TiN (derecha) tras el ensayo de medida de ángulo de contacto.

Antes de analizar las imágenes de la Figura 4.17 se ha de tener en cuenta que la densidad relativa alcanzada tras la sinterización del sustrato de TiC es 94 %; inferior a la del sustrato sinterizado de TiN, 98,4 %. Una mayor porosidad puede tener consecuencias en la medida de ángulo de contacto porque la muestra puede infiltrarse en el sustrato y falsear el análisis.

Obviando la mayor porosidad del sustrato de TiC se observa que, aunque es posible que el acero se haya infiltrado, la reactividad con el TiC es mayor que con el TiN, cuya intercara es limpia y no muestra reactividad entre las fases.

A la vista de estos resultados se puede concluir que los posibles cambios en la composición del Ti(C, N) durante la sinterización conllevarán la disolución de C en la matriz metálica.

Para conocer los cambios que se producen en la composición del TiCN de las partículas de refuerzo tras la sinterización de los cermetes se ha comparado el parámetro de red (a) de estas partículas en el cermet sinterizado con el parámetro de red de las partículas de TiCN en el polvo de partida. (El parámetro de red se obtiene a partir de los datos obtenidos en el análisis de DRX).

La disminución en el parámetro de red con respecto al inicial corresponde con un aumento del número de vacantes en la estructura debido a la disolución de C de las partículas de refuerzo hacia la matriz metálica.

En la Figura 4.18 se muestra el valor del parámetro de red del polvo de partida de TiCN y el parámetro de red de las partículas de TiCN de los cermetes Fe/TiCN, 430/TiCN y M2/TiCN con diferentes porcentajes de C tras la sinterización.

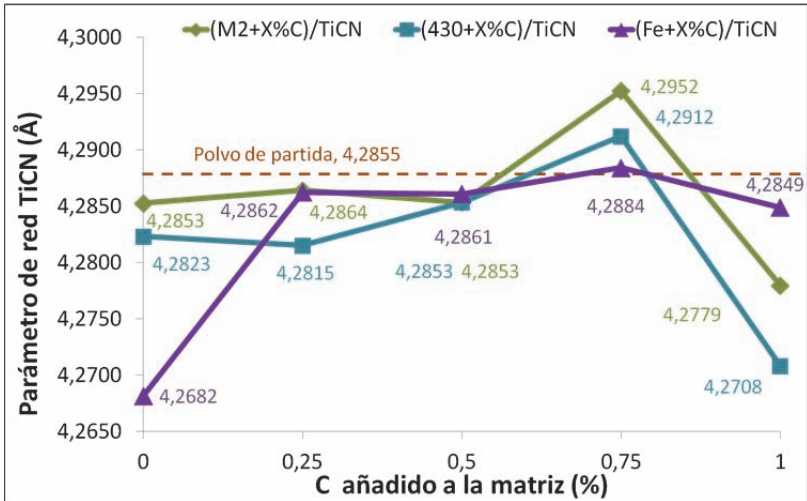


Figura 4.18. Variación del parámetro de red de las partículas de TiCN en relación con el contenido de C en los cermetes Fe/TiCN, 430/TiCN tras la sinterización a 1450 °C y del cermet M2/TiCN tras su sinterización a 1400 °C.

En primer lugar se observa que el parámetro de red varía en los tres sistemas de forma similar con respecto al contenido de carbono. El parámetro de red de los tres cermetes Fe/TiCN; 430/TiCN y M2/TiCN sin carbono añadido es inferior al parámetro de red del polvo de TiCN de partida, esta disminución de a se produce porque el C presente en el refuerzo de TiCN difunde hacia la matriz metálica debido a la gran afinidad Fe-C. Además el menor valor de a se observa en el cermet cuya matriz es Fe elemental cuyo contenido en C es prácticamente nulo.

Al aumentar el contenido de C a 0,25% el comportamiento es similar. En aquellos cermetes con un 0,5%C se observa la menor variación del parámetro de red respecto al polvo de partida, esto puede indicar que es este porcentaje en el que se encuentra el equilibrio en la actividad de C presente en el refuerzo y la matriz.

En los cermetes con 0,75%C se observa un aumento considerable del parámetro de red probablemente debido a que se produce la difusión de C a la inversa de la matriz hacia el refuerzo por un exceso de C en la matriz.

Al aumentar el contenido de C hasta 1% el parámetro de red disminuye de nuevo cuando era de esperar que aumentara en relación al de 0,75%C. Es posible que la temperatura de sinterización para este cermet sea excesiva y puede ser la razón de la disminución brusca del parámetro de red provocada por una pérdida de C y N durante el procesado.

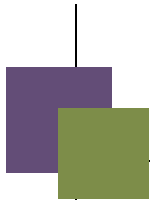
4.5 Conclusiones parciales.

- La composición de la matriz en cuanto a elementos de aleación y contenido de carbono cambia las temperaturas de formación de fase líquida y modifica la mojabilidad de la misma..
- La presencia de elementos de aleación y compuestos como Mo_2C y WC en la matriz Fe mejoran la mojabilidad disminuyendo el ángulo de contacto entre las fases, lo cual se refleja en altos valores de densidad y dureza alcanzados por los cermets con matriz acero inoxidable y acero rápido.
- El aumento del contenido de carbono no solo disminuye la temperatura de solidus y liquidus de la fase matriz, sino que, además, aumenta el intervalo de temperatura entre ambas. Este hecho favorece la sinterabilidad del cermet y aumenta la densidad y la dureza del cermet.
- La menor variación en la composición del refuerzo se obtiene en aquellos cermets que contienen un 0,5 %C, siendo este el contenido de C en la matriz el que equilibra la actividad de C en matriz y refuerzo.

4.6 Bibliografía.

1. Humenik, M. and N.M. Parikh, *Cermets .1. Fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1956. **39**(2): p. 60-63.
2. Lindahl, P., et al., *Microstructure of model cermets with high Mo or W content*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(6): p. 411-421.
3. Mari, D., et al., *Experimental strategy to study the mechanical behaviour of hardmetals for cutting tools*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(1-3): p. 209-225.
4. Barranco, J.M. and R.A. Warchak, *Liquid phase sintering of carbides using a nickel-molybdenum alloy*. International Journal of Refractory & Hard Metals, 1989. **8**(2): p. 102-110.
5. Chen, X., et al., *Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C-xMo-Ni cermets*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2012. **31**: p. 56-61.
6. Umanskii, A.P., *Titanium carbonitride composite with iron chromium binder*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2001. **40**(11-12): p. 637-640.
7. Mari, D., et al., *TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(1-2): p. 37-46.
8. Liu, N., et al., *Effect of various carbides on the wettability in Ni/Ti(C,N) system*. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2005. **20**(3): p. 35-39.
9. Park, J.-K. and S.-T. Park, *Densification of TiN-Ni cermets by improving wettability of liquid nickel on TiN grain surface with addition of Mo₂C*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(4): p. 295-298.
10. Levi, G., W.D. Kaplan, and M. Bamberger, *Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)*. Materials Letters, 1998. **35**(5-6): p. 344-350.
11. Kang, S., *Stability of N in Ti(C,N) solid solutions for cermet applications*. Powder Metallurgy, 1997. **40**(2): p. 139-142.
12. Ettmayer, P., et al., *Ti(C,N) cermets -- Metallurgy and properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995. **13**(6): p. 343-351.
13. Jonsson, S., *Assessment of the Fe-Ti-C system, calculation of the Fe-TiN system, and prediction of the solubility limit of Ti(C,N) in liquid Fe*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998. **29**(2): p. 371-384.

14. Wally, P., et al., *Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **230**(1): p. 53-57.
15. Chen, L., W. Lengauer, and K. Dreyer, *Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000. **18**(2-3): p. 153-161.
16. Shangzhi, X., W. Huiping, and Z. Shuzhu, *The influence of TiN content on properties of Ti(CN) solid solution*. Materials Science and Engineering A, 1996. **209**(1-2): p. 294-297.
17. Yang, Q., et al., *Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x})*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **309**(1-2): p. L5-L9.



Capítulo 5

Influencia del contenido de carbono en el cermet M2/TiCN

5.1	Estudio microestructural.....	105
5.1.1	Fase matriz.	107
5.1.2	Fase refuerzo.....	111
5.2	Tranformaciones durante el calentamiento.....	117
5.3	Mecanismos de sinterización.	123
5.4	Propiedades de cermets (M2 + X%C)/TiCN	127
5.4.1	Tenacidad a fractura.	127
5.4.2	Propiedades magnéticas.	129
5.5	Conclusiones parciales.....	131
5.6	Bibliografía.....	132

En este capítulo se realiza un estudio del cermet acero rápido M2/TiCN con diferentes porcentajes de C. Este estudio incluye el análisis de la influencia del contenido de C en las transformaciones ocurridas durante el calentamiento, responsables de la microestructura de los cermets.

A la vista de los resultados obtenidos se propone un mecanismo de sinterización para los cermets objeto de estudio.

Además se muestran los resultados de dos propiedades relacionadas con la microestructura: la tenacidad a fractura y el magnetismo.

5.1 Estudio microestructural.

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia del contenido de carbono en la microestructura del cermet con matriz acero rápido, M2/TiCN. La importancia de conocer cómo afecta el contenido de C a la microestructura del cermet radica en que estas características influyen en las propiedades finales del material.

En la Figura 5.1 se muestra una visión general de la microestructura del cermet M2/TiCN con diferentes porcentajes de carbono 0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1,0 %C. Como se ha explicado en el capítulo anterior, la microestructura de este material compuesto presenta tres fases diferenciadas: la fase gris corresponde con la matriz de acero, las partículas oscuras corresponden con el material cerámico de refuerzo, TiCN. Y la fase brillante corresponde con los carburos de los elementos de aleación presentes en la matriz de acero rápido.

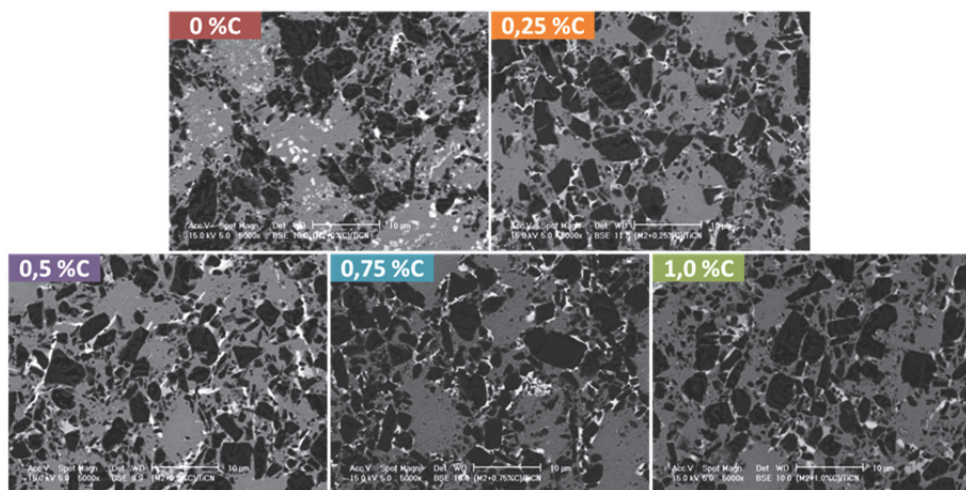


Figura 5.1. Microestructura general de (M2+X %C)/TiCN con X = 0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1 tras la sinterización en vacío durante una hora a 1400 °C.

Aunque en las microestructuras de la Figura 5.1 se observan algunas diferencias en cuanto a la distribución de las fases al aumentar el contenido de carbono, en este apartado se va a estudiar con detalle cada una de las fases presentes.

En primer lugar se muestran los resultados tras el análisis mediante difracción de rayos X (DRX) del cermet M2/TiCN con diferente contenido de carbono en la Figura 5.2. En los difractogramas se observan los picos correspondientes a las tres fases observadas en la microestructura:

- El refuerzo cerámico, TiCN.
- Los carburos de los elementos de aleación (W, Mo, Cr, V) de la matriz acero.
- La matriz acero.

La diferencia principal entre los difractogramas es la presencia de la fase austenita (Fe- γ) en las muestras con contenido de carbono superior a 0,5 %C, y su ausencia en los cermets con contenido de carbono inferior.

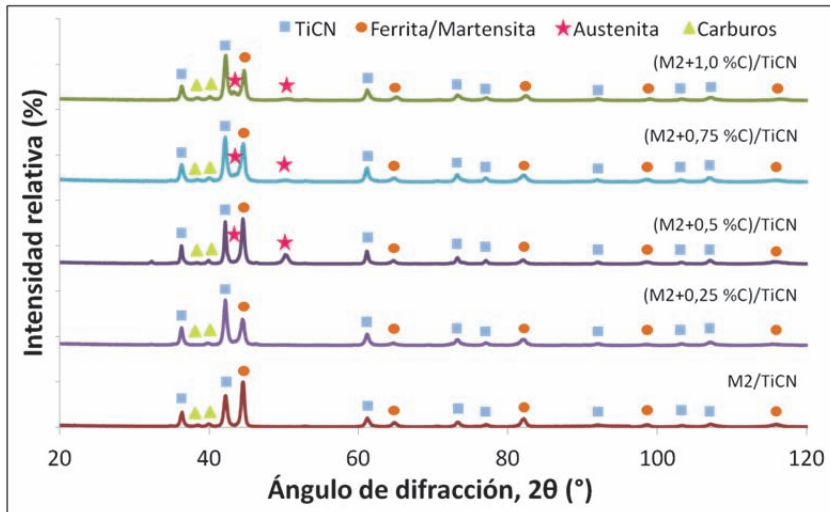


Figura 5.2. Análisis mediante difracción de rayos X de (M2+X %C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1 tras la sinterización a 1400 °C.

Sin embargo, la técnica de DRX no permite observar más diferencias entre los cermets con diferente porcentaje de C debido a las limitaciones que presenta su aplicación en este complejo sistema multicomponente, y que se resumen en:

1. La primera limitación se encuentra en la identificación de los carburos de los elementos de aleación. Los picos correspondientes a estos carburos se han denominado de manera genérica ya que no ha sido posible contrastar con los patrones encontrados en la base de datos utilizada (PDFWIN 2002). Esto es debido principalmente a dos razones: 1) los carburos se encuentran en una pequeña fracción de volumen y 2) presentan una compleja estequiometría y composición.
2. La segunda limitación del análisis se encuentra en la distinción entre la fase ferrita y la fase martensita en la matriz de acero rápido, debido a que los patrones difracción encontrados en la base de datos utilizada (PDPCFWIN 2002) para la ferrita (00-006-0696) y para la martensita (00-044-1290) son muy similares.

Debido a las limitaciones encontradas en el análisis microestructural de estos cermets mediante SEM y DRX se ha recurrido al estudio de cada una de las fases, fase matriz y fase dura (partículas de refuerzo, TiCN y carburos de los elementos de aleación) presentes en el cermet utilizando técnicas alternativas.

5.1.1 Fase matriz.

Como se ha visto en el análisis de los difractogramas, una de las limitaciones que presenta la utilización de la técnica DRX para la caracterización de materiales es la distinción de fases cuyo patrón de difracción es similar. Esta limitación es un problema a la hora de distinguir la presencia de martensita en aceros debido a la similitud de su patrón de difracción con el de la ferrita. Por tanto, para estudiar las fases presentes en la matriz acero se ha recurrido a la espectroscopía Mössbauer.

En la Figura 5.3 se muestra el espectro Mössbauer característico de la fase ferrita, $\text{Fe}(\alpha)$, a temperatura ambiente [1] el cual corresponde a tres sextetes con valores de campo magnético hiperfino de 33,5; 31,0 28,0 T y con isómeros de desplazamiento de -0,01; 0,02 y -0,05 mm/s [2].

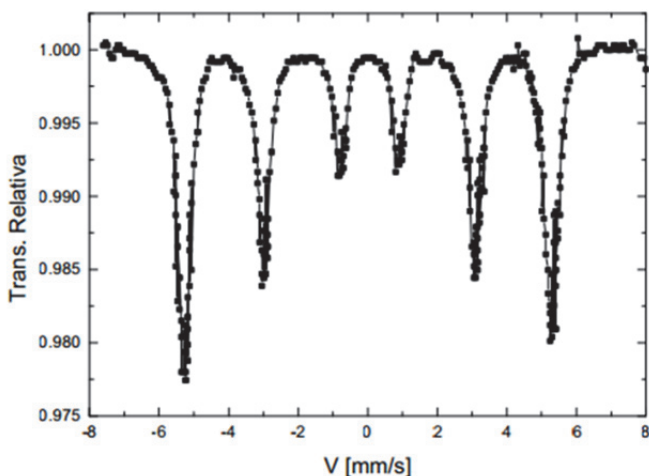


Figura 5.3. Espectro Mössbauer característico de la fase ferromagnética [1].

En la Figura 5.4 se muestran los espectros Mössbauer del cermet M2/TiCN con contenido creciente de carbono hasta un 1 %C obtenidos en el análisis realizado a una velocidad de 10 mm/s. En esta serie se observa el crecimiento del pico central al aumentar el contenido de C. Este pico central corresponde con un singlete, característico de la fase austenita ($\text{Fe-}\gamma$).

A partir del área de cada sub-espectro (pico) se puede calcular el porcentaje de fase ferromagnética y paramagnética. En la Figura 5.5 está representado el porcentaje de cada una de estas fases en relación con el porcentaje de C añadido al cermet.

El sub-espectro correspondiente con la fase paramagnética está relacionado con una estructura cristalina del tipo cúbica centrada en las caras (FCC, face centered cubic), en este caso con la austenita (Fe- γ). En concordancia con los resultados obtenidos mediante DRX, esta fase encuentra su máximo en el cermet que presenta un contenido de C de 0,5 %. Mientras que el sub-espectro correspondiente a la fase ferromagnética está relacionado con una estructura cristalina del tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC, body centered cubic), es decir, con la ferrita o con la martensita.

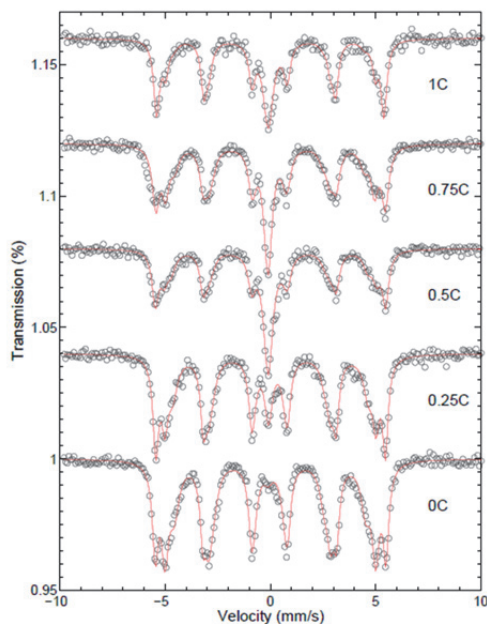


Figura 5.4. Espectros resultantes del análisis mediante Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TMS) realizado a una velocidad de 10 mm/s del cermet (M2+x%C)/TiCN con X = 0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1,0. (Los puntos representan las medidas realizadas y la línea roja el ajuste realizado).

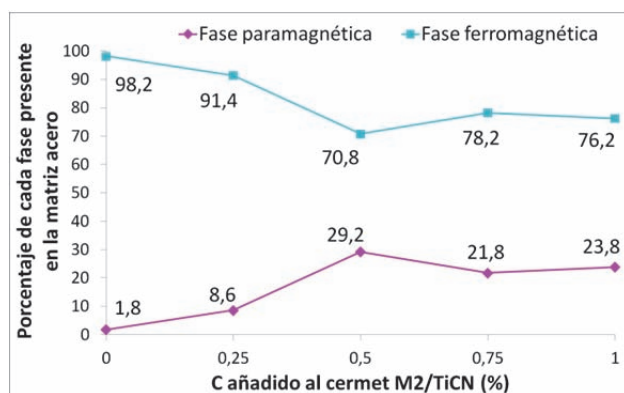


Figura 5.5. Porcentaje de fase paramagnética y ferromagnética presente en el cermet M2/TiCN en relación al C añadido a la matriz.

Al igual que ocurre en el análisis mediante DRX, en principio no es posible cuantificar la cantidad de martensita y ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) que hay en la fase ferromagnética debido a que sus parámetros Mössbauer son muy similares cuando hay otros elementos presentes que se pueden introducir en la red de manera intersticial o sustitucional.

Aunque no es posible cuantificar con exactitud el contenido de ferrita y martensita presente en las muestras se puede realizar una estimación si se conoce el contenido de carbono presente en la austenita.

Teniendo en cuenta el contenido total de carbono en la matriz acero (despreciando el carbono presente en los carburos de los elementos de aleación) y el contenido de carbono en la fase austenita se puede calcular el porcentaje de C presente en la martensita asumiendo que por cada átomo de C en la martensita existen 14 átomos de Fe [3, 4], así se calcula la cantidad máxima de martensita que puede presentar cada uno de los materiales.

Para poder cuantificar el contenido de carbono en la fase austenita se realiza el ensayo a una menor velocidad para obtener una mayor precisión en la zona central del espectro. En la Figura 5.6 se muestra el espectro Mössbauer del cermet ($\text{M2}+\text{x \%C}$)/TiCN con $\text{x} = 0$; 0,5; y 1,0 obtenidos en el análisis realizado a una velocidad de 2,47 mm/s.

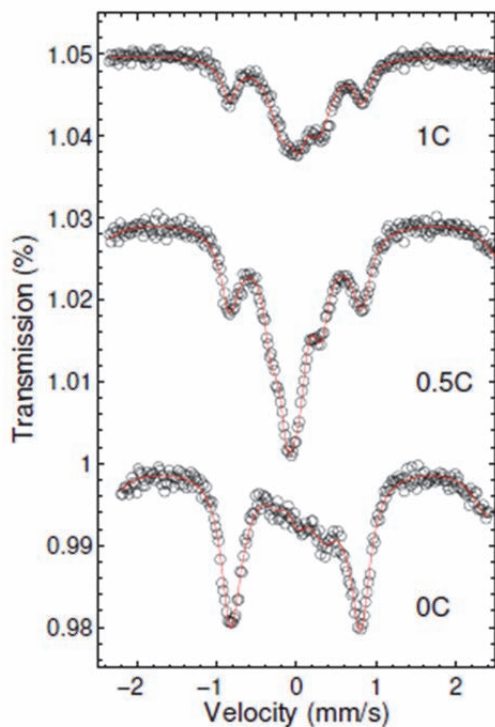


Figura 5.6. Espectros resultantes del análisis mediante Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TMS) realizado a una velocidad de 2,47 mm/s del cermet ($\text{M2}+\text{x \%C}$)/TiCN con $\text{x} = 0$; 0,5 y 1,0. (Los puntos representan las medidas realizadas y la línea el ajuste realizado).

A partir del área del sub-espectro central se pueden calcular los átomos de C presentes en la austenita [5].

En la Tabla 5.1 se muestra los resultados del contenido de carbono en la austenita calculados a partir del área del sub-espectro, así como el contenido total de carbono presente en la matriz acero (despreciando el porcentaje de C en los carburos de los elementos de aleación), el porcentaje de C en la martensita y el porcentaje máximo de martensita en cada uno de los cermets (M2+X %C)/TiCN con X = 0; 0,5; y 1,0.

Tabla 5.1. Resultado de los cálculos tras el ensayo de TMS realizado a 2,47 mm/s del cermet (M2+x%C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1,0.

	(M2+0%C)/TiCN	(M2+0,5%C)/TiCN	(M2+1,0%C)/TiCN
C total (%at.)	4,06	6,34	8,53
C (%at.) Austenita	0,08	1,8	3,1
C_{máx} (%at.) Martensita	3,98	4,5	5,4
Martensita (%at. Máx.)	56	63	75

En la Tabla 5.2 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos de Espectroscopía Mössbauer. Se muestra el porcentaje exacto de fase austenita presente en cada uno de los cermets y el valor máximo de martensita y mínimo de ferrita que pueden presentar.

Tras la realización de los análisis mediante Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TMS) del cermet (M2+x %C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1,0, se puede concluir que al aumentar el contenido de C en el cermet aumenta el porcentaje de martensita, y el mayor porcentaje de austenita se encuentra en el cermet con 0,5 %C.

Tabla 5.2. Resumen de los datos obtenidos tras el análisis mediante Espectroscopía Mössbauer.

(M2 + X%C)/TiCN	X = 0	X = 0,5	X = 1,0
Martensita (% at.)	56	63	75
Ferrita (% at.)	42,2	7,8	1,2
Austenita (% at.)	1,8	29,2	23,8

5.1.2 Fase refuerzo.

Para el estudio de la fase dura, es decir de las partículas de TiCN y de los carburos de los elementos de aleación, se ha recurrido a su análisis mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM). En la Figura 5.7 se muestran las microestructuras del cermet M2/TiCN con tres porcentajes de carbono: 0; 0,5 y 1,0 %C obtenidas mediante FEG-SEM. En ellas se pueden distinguir tres fases principales, si bien presentan variaciones de contraste que es necesario identificar.

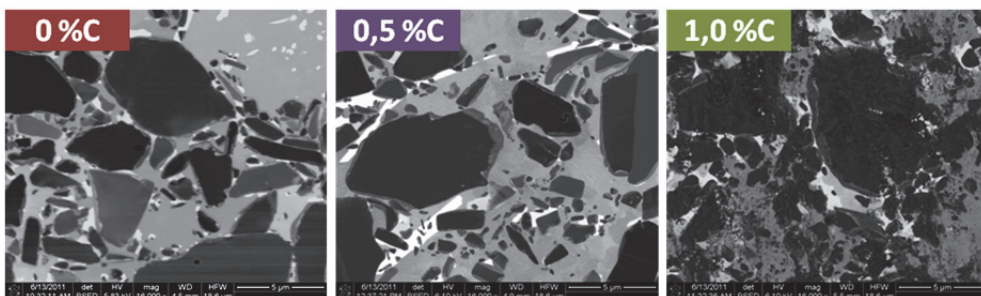


Figura 5.7. Detalle de la microestructura observada mediante Microscopía Electrónica de emisión de campo (FEG-SEM) de (M2+X %C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1 tras la sinterización a 1400 °C.

En la imagen de las tres microestructuras se observa, especialmente en los cermets con C añadido, que las partículas de refuerzo presentan un anillo (*rim*) de tonalidad más clara alrededor del núcleo (*core*) de la partícula, que recuerda a la típica estructura *core/rim* encontrada en cermets convencionales [6].

En la Figura 5.8 se muestra el análisis semi-cuantitativo del núcleo y el anillo de las partículas de TiCN realizado en FEG-SEM mediante la sonda EDS en la muestra de (M2 + 0,5 %C)/TiCN.

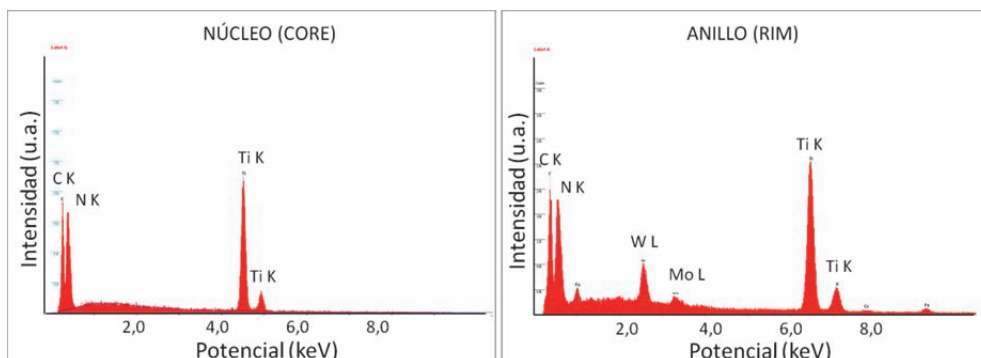


Figura 5.8. Análisis semi-cuantitativos realizados en el FEG-SEM mediante la sonda EDS al núcleo (*core*) y anillo (*rim*) de las partículas de refuerzo TiCN en el cermet (M2 + 0,5 %C)/TiCN tras la sinterización.

El núcleo de la partícula de TiCN muestra únicamente Ti, C y N. Mientras que en el análisis del anillo además se encuentran W y Mo, elementos responsables de su tonalidad más clara. Al igual que ocurre en cermets de matriz Ni y Co [6, 7], el anillo

formado alrededor de las partículas de TiCN está formado por la solución sólida (Ti, M)(C, N) con M: W y Mo.

Hay que destacar que aunque este análisis semi-cuantitativo no muestra ningún otro elemento en la composición del núcleo de TiCN, el programa Thermocalc predice la presencia de un pequeño porcentaje de V. Si bien este programa no predice la formación de la solución sólida (Ti, M)(C, N).

Los resultados de la composición calculada mediante Thermocalc se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.3. Composición teórica (%at) de las partículas de refuerzo de TiCN calculada con Thermocalc.

	(M2+0 %C)/TiCN	(M2+0 %C)/TiCN	(M2+0 %C)/TiCN
TiCN	48,9 Ti	49,4 Ti	50,1 Ti
	24,2 N	24,4 N	24,7 N
	26,0 C	25,6 C	24,7 C
	0,9 V	0,6 V	0,4 V

En cuanto a los carburos de los elementos de aleación presentes en las microestructuras de la Figura 5.7, se observa que en el cermet sin carbono los carburos son de pequeño tamaño y están situados en la matriz metálica, mientras que en los cermets con carbono añadido, 0,5 %C y 1,0 %C, estos carburos se encuentran alrededor de las partículas de TiCN y presentan dos tonalidades diferenciadas que corresponderán a dos tipos de carburos diferentes.

En la Tabla 5.4, Tabla 5.5 y Tabla 5.6 se muestra el resultado del análisis composicional realizado mediante EDS a los carburos visibles mediante FEG-SEM de las muestras de M2/TiCN con 0 %C; 0,5 %C y 1,0 %C respectivamente.

Tabla 5.4. Composición (% atómico) de los carburos de elementos de aleación en el cermet M2/TiCN sin adición de C.

C (%at.)	W (%at.)	Mo (%at.)	Ti (%at.)	V (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)
49,9	12,0	15,9	1,5	8,4	4,5	7,5

Tabla 5.5. Composición (% atómico) de los carburos de elementos de aleación en el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN.

C (%at.)	W (%at.)	Mo (%at.)	Ti (%at.)	V (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)
48,5	12,3	17,1	3,4	5,8	6,8	6,0
58,9	7,9	8,2	8,1	12,5	1,8	2,4

Tabla 5.6. Composición (% atómico) de los carburos de elementos de aleación en el cermet (M2+1,0 %C)/TiCN.

C (%at.)	W (%at.)	Mo (%at.)	Ti (%at.)	V (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)
49,8	12,1	16,3	2,9	4,8	5,2	9,9
37,4	10,3	12,0	6,5	1,8	2,6	29,4

Los resultados experimentales indican que hay un tipo de carburo que presenta como elementos mayoritarios W y Mo que está presente en los tres cermets. Mientras que en el cermet con 0,5 %C se encuentra un segundo tipo de carburo rico en V; y en el cermet con 1 %C se encuentra también un segundo carburo rico en W, Mo y Fe.

Para la identificación de estos carburos se realizó un análisis composicional de la Figura 5.9 donde se distinguen dos tipos de carburos: Tipo I redondeados y poco brillantes y Tipo II alargados y más brillantes.

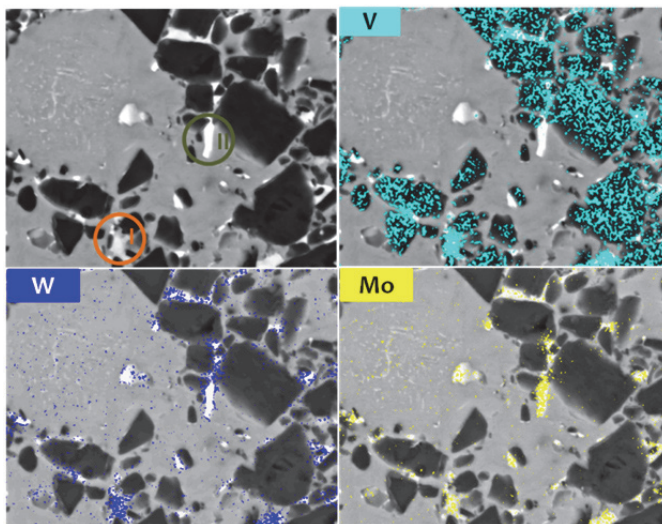


Figura 5.9. Microestructura del cermet (M2+0,5%C)/TiCN. Análisis composicional de W, Mo y V de área realizado sobre la muestra del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN.

En la Figura 5.9 también se muestra el análisis composicional de área de W, Mo y V. Se observa que el W se encuentra en los carburos redondeados y menos brillantes y alrededor de las partículas de TiCN y que el Mo está presente en los dos tipos de carburos. Además, el análisis de área confirma la presencia de V en las partículas de TiCN como predice el programa Thermocalc.

Para conocer la estructura cristalina de los carburos y completar así la caracterización fue necesario disolver la fase metálica y liberar la fase cerámica para su estudio.

En la Figura 5.10 se muestra el difractograma obtenido en el análisis mediante DRX de los polvos tras la disolución de la matriz. Al igual que en el análisis de DRX de la pieza sinterizada (Figura 5.2) se aprecian los picos correspondientes a los carburos de los elementos de aleación. Y los picos correspondientes con el refuerzo de TiCN. La peculiaridad de este análisis radica en que es posible apreciar un desdoblamiento de estos picos que coincide con el patrón de difracción 00-020-1309 encontrado en la base de datos PDPFWIN 2002 correspondiente con (Ti, W) C, es decir, el desdoblamiento de los picos de TiCN indica la presencia de la solución sólida que forma el anillo (*rim*) alrededor de las partículas de refuerzo tras la sinterización.

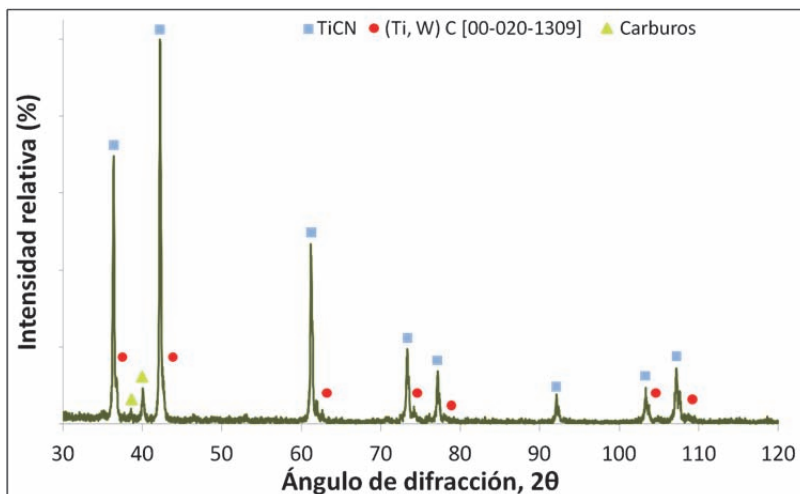
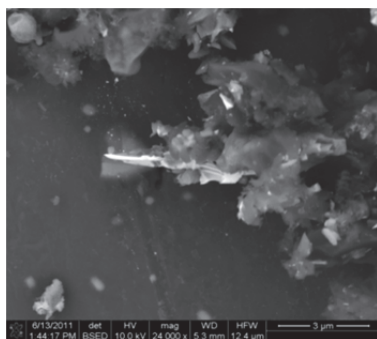


Figura 5.10. Análisis mediante difracción de rayos X de los polvos de fase dura aislada tras la sinterización del cermet (M2+0,5%C)/TiCN.

Debido a la limitación de la técnica DRX para la caracterización de los carburos en el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN, la morfología y composición de estos carburos han sido caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) y mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Además gracias a la difracción realizada en TEM se puede distinguir la estructura cristalina de los carburos presentes en este cermet.

Carburo tipo I.

En la Figura 5.11 se observa una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de emisión de campo (FEG-SEM) de uno de los carburos presentes en el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN. En su composición analizada con EDS cuenta con un alto porcentaje de V.



Microanálisis EDS (% at.)

29,4 V
24,7 Mo
21,3 Ti
13,4 W
11,1 Cr

Figura 5.11. Imagen de FEG-SEM del carburo tipo I del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN y su correspondiente microanálisis realizado con EDS.

En la Figura 5.12 se observa la imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) del mismo tipo de carburo y el análisis de la composición de nuevo indica que contiene un alto porcentaje de V.

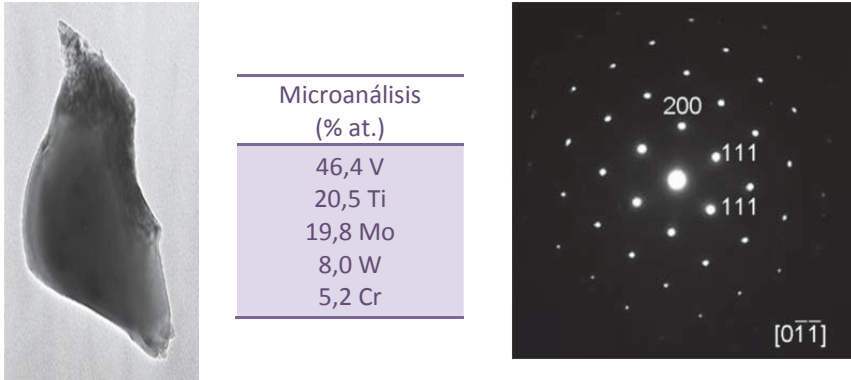


Figura 5.12. Imagen realizada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) del carburo tipo I del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN y su correspondiente microanálisis y patrón de difracción.

El análisis del patrón de difracción obtenido mediante TEM muestra que la estructura de este carburo es cúbica centrada en las caras (FCC) con simetría Fm3m.

Los carburos ricos en V con estructura FCC presentes en aceros rápidos son los conocidos de manera genérica como MC.

Carburo tipo II.

En la Figura 5.13 se muestra la imagen obtenida mediante FEG-SEM del segundo tipo de carburos encontrados en el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN. Presenta morfología acicular su composición cuenta con un elevado porcentaje de Mo.

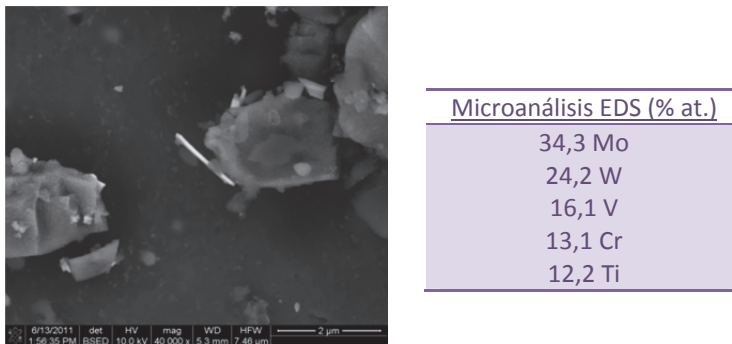


Figura 5.13. Imagen de FEG-SEM del carburo tipo II del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN y su correspondiente microanálisis realizado con EDS.

En la Figura 5.14 se observa la imagen de TEM realizada a este mismo tipo de carburo de morfología acicular, además del microanálisis y el patrón de difracción realizados a este carburo. De nuevo el análisis de la composición indica un elevado porcentaje de Mo.

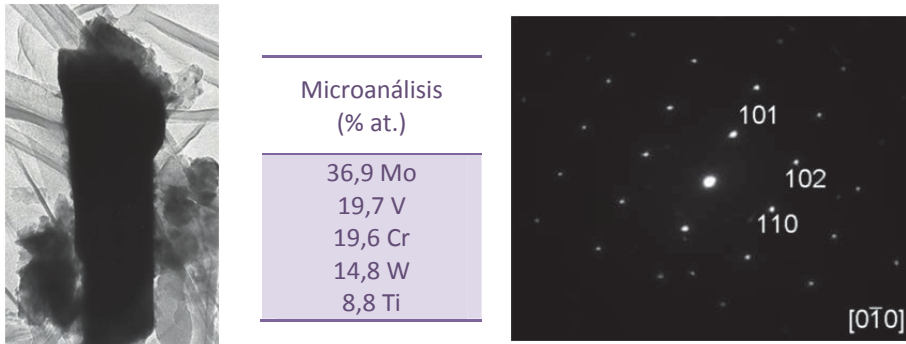


Figura 5.14. Imagen realizada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) del carburo tipo II del cermet (M2+0,5%C)/TiCN y su correspondiente microanálisis y patrón de difracción.

El análisis del patrón de difracción obtenido mediante TEM muestra que la estructura de este carburo es hexagonal compacta (HCP) con simetría P63/mmc. Se concluye entonces que este carburo es del tipo M_2C debido a que es el único tipo de carburos en aceros rápidos que muestra esta estructura cristalina, HCP.

Una de las razones por las que el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN presenta un elevado valor de dureza es debido a la presencia de estos dos tipos de carburos. En la Tabla 5.7 se resumen los diferentes tipos de carburos encontrados en aceros rápidos y su valor de dureza [8].

Tabla 5.7. Resumen del valor de dureza de los diferentes tipos de carburos en aceros rápidos [8].

CARBURO	MC	M_2C	M_6C	M_7C_3	$M_{23}C_6$	M_3C
DUREZA(HV)	2800	2200	1650	1600	1200	1050

5.2 Transformaciones durante el calentamiento.

Con el objeto de entender las diferencias encontradas en la microestructura del cermet M2/TiCN al variar el porcentaje de carbono presente en la matriz se han estudiado las transformaciones que ocurren al aumentar la temperatura. Para ello se ha utilizado el análisis térmico diferencial (DTA) y los resultados se analizan e interpretan con ayuda de otras técnicas tales como termomagnetometría, espectroscopía mecánica y espectroscopía de masas.

En la Figura 5.15 se muestran las curvas correspondientes con los tres cermets M2/TiCN; (M2+0,5%C)/TiCN y (M2+1,0%C)/TiCN obtenidas tras el análisis térmico diferencial (DTA). En estas curvas se muestran los cambios de energía en la muestra al aumentar la temperatura. Cada uno de los cambios de energía corresponde con una transformación producida en el material.

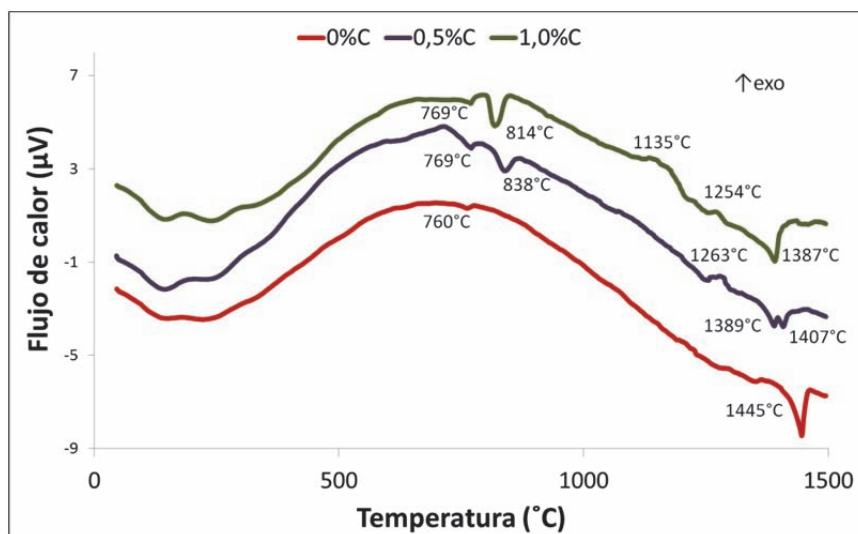
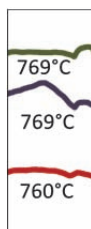


Figura 5.15. Curvas obtenidas tras el análisis térmico diferencial del cermet (M2 + X%C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1,0.

Dada a la complejidad de los resultados obtenidos tanto en el diagrama de fases como en el DTA, a continuación se realiza su discusión por intervalos de temperatura.

- **Transformación magnética.**



El primer pico que se observa en las curvas registradas en el análisis térmico diferencial aparece a 760 °C en la del cermet sin C y a 769 °C en las curvas de los cermets con 0,5 %C y 1,0 %C.

Este pico endotérmico podría estar asociado con la transformación magnética de la matriz de acero. Para comprobarlo se realiza un ensayo de termomagnetometría a los tres materiales compuestos.

Gracias a este ensayo se determina la temperatura de cambio de magnetismo, también llamada temperatura de Curie, que indica la temperatura a la cual el material ferromagnético se transforma en paramagnético.

Los resultados de la termomagnetometría se muestran en la Figura 5.16. Durante el ensayo se registra la evolución del peso de la muestra con respecto a la temperatura. En todo momento un imán está situado muy próximo a la muestra ferromagnética de manera que, en el momento en el que se alcanza la temperatura de Curie, la muestra, ya paramagnética, deja de ser atraída por el imán y el peso registrado cae de manera abrupta.

En las curvas se observa que la temperatura de Curie del cermet M2/TiCN aumenta al aumentar su contenido de C; siendo 789 °C para el cermet sin C, 796 °C para el cermet con 0,5 %C y 803 °C en el cermet con 1,0 %C.

Por lo tanto, el primer pico endotérmico encontrado en las curvas tras el análisis térmico diferencial se puede identificar con la transformación magnética de la matriz de acero.

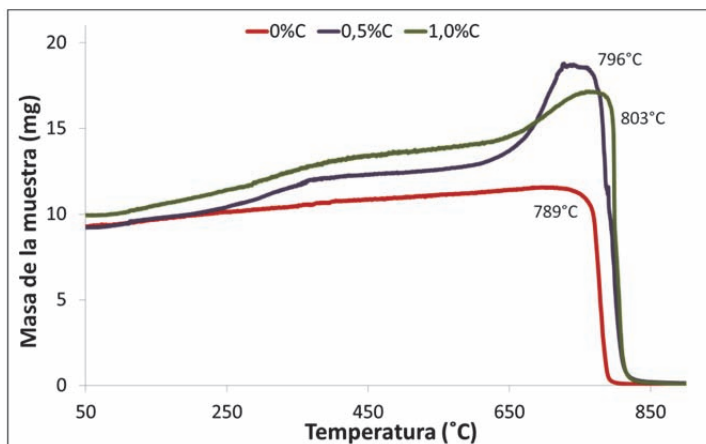
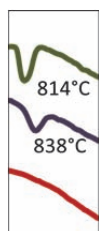


Figura 5.16. Curvas obtenidas tras el ensayo de termomagnetometría del cermet (M2 + X%C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1,0.

- **Transformación de fase.**



Al aumentar la temperatura en el análisis térmico diferencial aparece un segundo pico endotérmico en las curvas correspondientes a los cermets con 0,5 %C y 1,0 %C, a 814 °C y 838 °C, respectivamente. Este pico no es observado en la curva del cermet sin C.

Atendiendo a la información encontrada en el del diagrama de fases calculado mediante Thermocalc (Figura 4.1), del que se muestra el detalle de temperaturas 600-900 °C en la Figura 5.17, el segundo pico endotérmico podría corresponder con la transformación de fase $\alpha \rightarrow \gamma$.

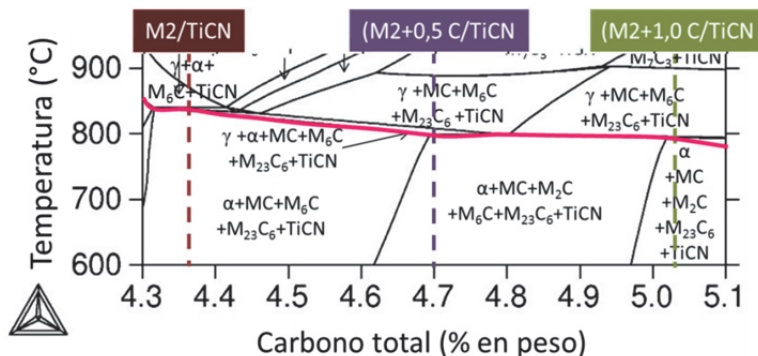


Figura 5.17. Detalle de la región de cambio de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ del diagrama de fases M2/TiCN

Para estudiar la transformación de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ en el cermet (M2 + X% C)/TiCN con X= 0; 0,5 y 1,0 se han realizado ensayos de Espectroscopía Mecánica (EM).

Los espectros registrados tras la realización del ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) a los tres cermets se muestran en la Figura 5.18. En la gráfica está representada la evolución de la fricción interna, así como la evolución del módulo elástico durante el calentamiento hasta 1077 °C.

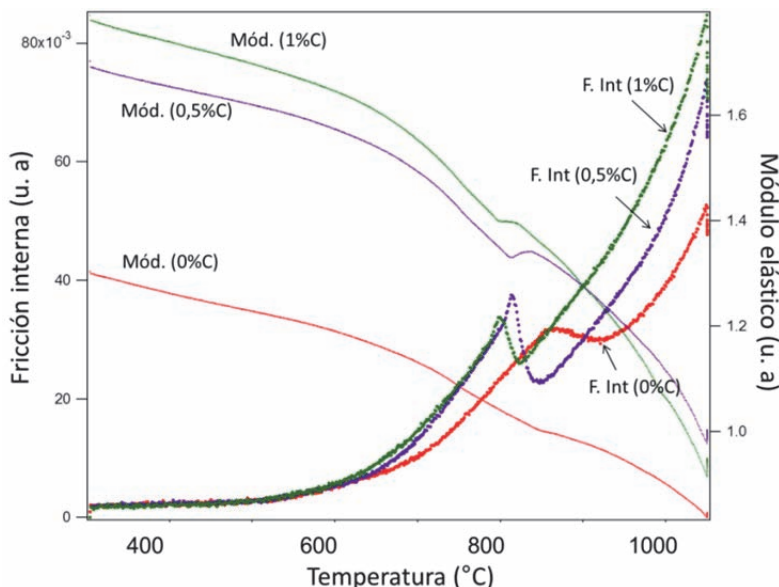


Figura 5.18. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) llevado a cabo hasta 1077 °C sobre el cermet (M2 + X% C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1,0.

En los tres espectros se detecta un pico en la fricción interna. El espectro del cermet sin C muestra un pico redondeado y poco pronunciado a 885 °C. Mientras que en los espectros del cermet con C el pico es definido y agudo, es decir, hay un aumento de la fricción interna y después una caída brusca de la misma. Además aparecen a una menor temperatura: 839 °C en el espectro del cermet con 0,5 %C y a 826 °C en el espectro del cermet con 1 %C.

En la Tabla 5.8 se comparan las temperaturas a las que aparecen los picos de fricción interna con las temperaturas de los picos encontrados en el DTA y con la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ indicada en el diagrama de fases. Y se puede concluir que los picos del espectro de EM corresponden con la transformación de fase.

Tabla 5.8. Resumen de las temperaturas de transformación de fase ($\alpha \rightarrow \gamma$) para los tres cermets obtenidas del Análisis Térmico Diferencial (DTA), Espectroscopía Mecánica (EM) y del diagrama de fases calculado con Thermocalc.

	Análisis térmico diferencial	Espectroscopía mecánica	Diagrama de fases (Thermocalc)
M2/TiCN	-	885 °C	870 °C
(M2+0,5%C)/TiCN	838 °C	839 °C	815 °C
(M2+1,0%C)/TiCN	814 °C	826 °C	800 °C

Una vez que se confirma que el pico de fricción interna en el espectro corresponde con la transformación de fase la pregunta es por qué en el espectro correspondiente al cermet sin C el aumento de la fricción interna es paulatino y no se observan cambios en el módulo elástico, mientras que en los espectros correspondientes al cermet con C, 0,5 y 1,0 %C, se observa un aumento brusco de la fricción interna antes de la transición que, además, corresponde con una disminución del módulo elástico.

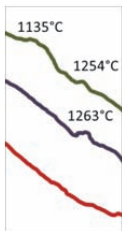
Las diferencias en los espectros están relacionadas con la diferencia microestructural en la matriz al aumentar el contenido de carbono. Así, como se pudo ver en la Tabla 5.2, el contenido de martensita aumenta al aumentar el contenido de C y el mayor porcentaje de ferrita se encuentra en el cermet sin carbono.

Aunque a la temperatura de transformación de fase la martensita se ha transformado en ferrita [9] esta diferencia en los porcentajes de las fases es la responsable de los diferentes espectros obtenidos.

La disminución del módulo elástico durante la transformación de fase corresponde con un aumento brusco de las dislocaciones antes de la transición [10] lo que implica un aumento de la fricción interna. El mayor aumento de dislocaciones en el cermet con C se produce por los cambios que se producen en la martensita.

Probablemente esta es la razón por la cual no se observa el pico correspondiente a la transformación de fase en la curva de DTA correspondiente al cermet sin C.

- **Disolución de carburos.**



Continuando con el análisis de las curvas obtenidas en las medidas de DTA se observa un pico exotérmico a 1263 °C en la curva del cermet con 0,5 %C y dos picos exotérmicos en la curva del cermet con 1,0 %C, mientras que en la curva del cermet sin C no aparecen estos picos exotérmicos.

Atendiendo al detalle de la región de temperatura entre 1000 °C y 1300 °C del diagrama de fases en la Figura 5.19 se podría concluir que los picos exotérmicos que aparecen en las curvas de análisis térmico diferencial corresponden con la disolución de carburos.

Aunque los resultados de la caracterización de los carburos presentes en el cermet no corresponden con aquellos que predice el Thermocalc, en este caso se han utilizado de manera orientativa las temperaturas de disolución de carburos encontradas en el diagrama.

En el caso del cermet con 0,5 %C el pico exotérmico que aparece en el DTA a 1263 °C puede corresponder con la disolución de un carburo M_6C . Mientras que los dos picos exotérmicos de la curva del cermet con 1%C pueden corresponder con: la disolución de un carburo M_7C_3 , el pico a 1135 °C, y a la disolución de un carburo M_6C , el pico a 1254 °C.

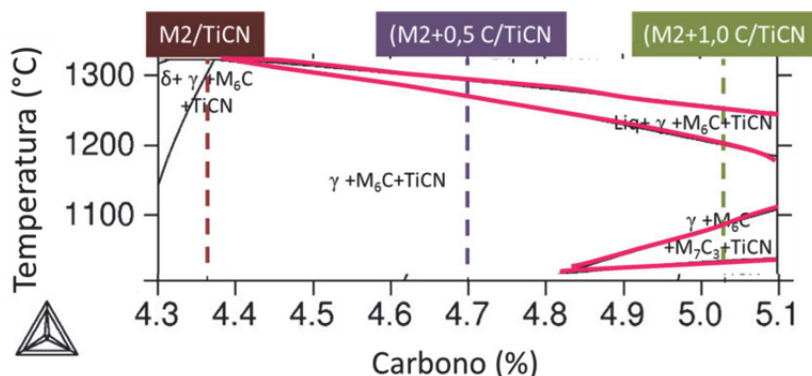


Figura 5.19. Detalle de la región de disolución de carburos en el diagrama de fases M2/TiCN.

Al analizar la emisión de gases mediante espectroscopía de masa durante el calentamiento en el análisis térmico diferencial se observa un aumento de la concentración de masas 44 uma. Esta masa puede corresponder con la emisión de CO_2 (g).

En la Figura 5.20 se muestra la evolución de la emisión de masa 44 uma durante el calentamiento en el análisis de los tres materiales. Se observa que la emisión a partir de los 1150-1200 °C es muy superior en el cermet que contiene 1 %C. Esto podría ser debido a la disolución de los carburos predicha por Thermocalc.

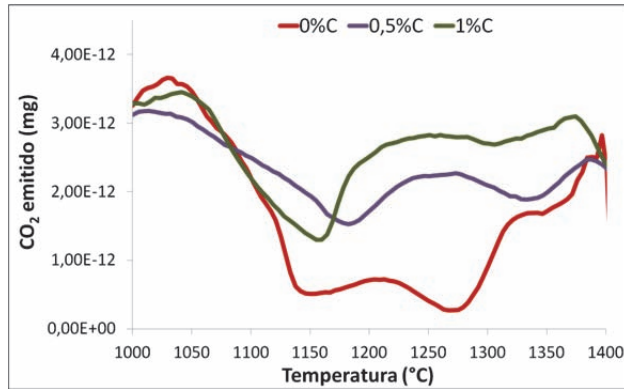
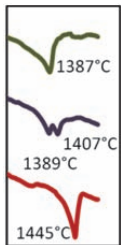


Figura 5.20. CO_2 emitido durante el calentamiento del Análisis Térmico Diferencial (DTA) de (M2 + X%C)/TiCN donde X = 0%C; 0,5%C y 1,0%C

- Fusión de la matriz acero.**



Al igual que la curva del análisis de DTA del cermet muestra un segundo pico endotérmico a 1445 °C las curvas de las muestras con C también muestran picos similares. La curva del cermet con 0,5 %C muestra dos picos a 1389 °C y 1407 °C; mientras que la curva del cermet con 1,0 %C muestra un pico a 1387 °C.

Al comparar las temperaturas del DTA con las temperaturas de liquidus de los tres cermets que indica el diagrama de fases, 1431 °C en el cermet sin C; 1392 °C en el cermet con 0,5 %C y 1376 °C en el cermet con 1,0 %C, se puede concluir que los picos de las curvas de DTA corresponden con la fusión del acero.

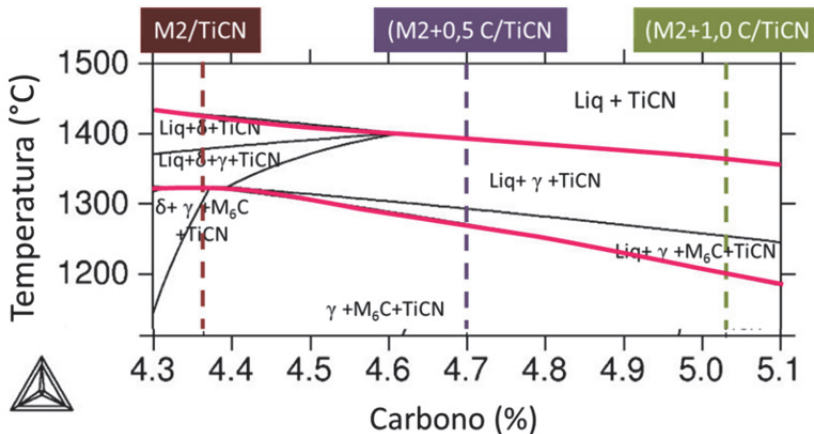


Figura 5.21. Detalle de la temperatura de solidus y de liquidus del diagrama de fases de M2/TiCN

5.3 Mecanismos de sinterización.

Una vez conocido el comportamiento de los cermets con diferente porcentaje de C durante el calentamiento es posible explicar las diferencias encontradas en su microestructura, reflejo de un diferente mecanismo de sinterización. A continuación se muestra el mecanismo de sinterización propuesto para cada uno de estos cermets.

Como se ha explicado en la introducción de este trabajo, los materiales compuestos tipo cermet que cuentan con partículas de TiCN como refuerzo, presentan, en general, una estructura característica, la llamada *core/rim*. Esta microestructura consiste en que cada partícula de refuerzo está formada por un núcleo (core) de TiCN sin disolver, rodeado de un anillo (rim) de composición (Ti, M) (C, N) donde M corresponde a elementos de transición presentes en la matriz en forma de carburos como pueden ser W, Mo, Ta, Nb...

En la Figura 5.22 está representado el esquema del mecanismo general de formación de esta microestructura en cermets durante la sinterización en fase líquida. En la primera etapa de la sinterización, durante el calentamiento, las partículas de TiCN se disuelven parcialmente en la matriz metálica, las cuales precipitan de nuevo durante el enfriamiento enriquecidas con los elementos presentes en la matriz metálica utilizando como puntos de nucleación las partículas de TiCN no disueltas [6, 11].

Tras la sinterización las partículas de TiCN presentan, por lo general, la estructura *core/rim*. Dependiendo de diversas variables como el porcentaje de refuerzo, la composición de la matriz, las condiciones de procesado... varía el espesor del rim, el crecimiento de grano... Lo cual tiene consecuencias directas en las propiedades finales del cermet.

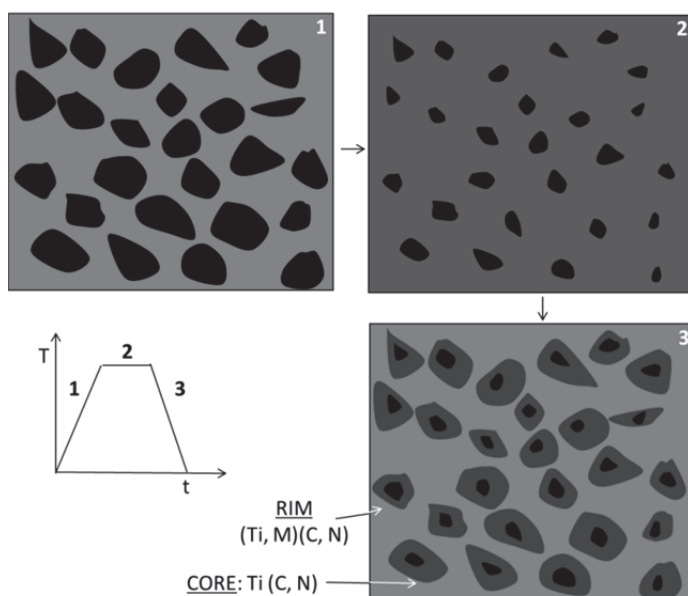


Figura 5.22. Mecanismo de sinterización general en cermets base TiCN [6, 11].

En base al mecanismo de sinterización de cermets y en los resultados mostrados hasta el momento, es posible proponer el mecanismo de sinterización del cermet M2/TiCN y su variación con el porcentaje de carbono.

En la Figura 5.23 se muestra el mecanismo de sinterización propuesto para el cermet M2/TiCN sin carbono añadido. Al inicio de la sinterización se observan las partículas de matriz acero rápido, M2, y las de refuerzo cerámico, TiCN.

En los primeros estadios de la sinterización los elementos de aleación se encuentran disueltos en las partículas de polvo de acero rápido prealeado. Durante el calentamiento estos elementos de aleación precipitan en forma de carburos en las partículas de acero rápido. De esta manera, al finalizar la sinterización el cermet M2/TiCN presenta una microestructura en la que los carburos de los elementos de aleación se encuentran en la matriz metálica.

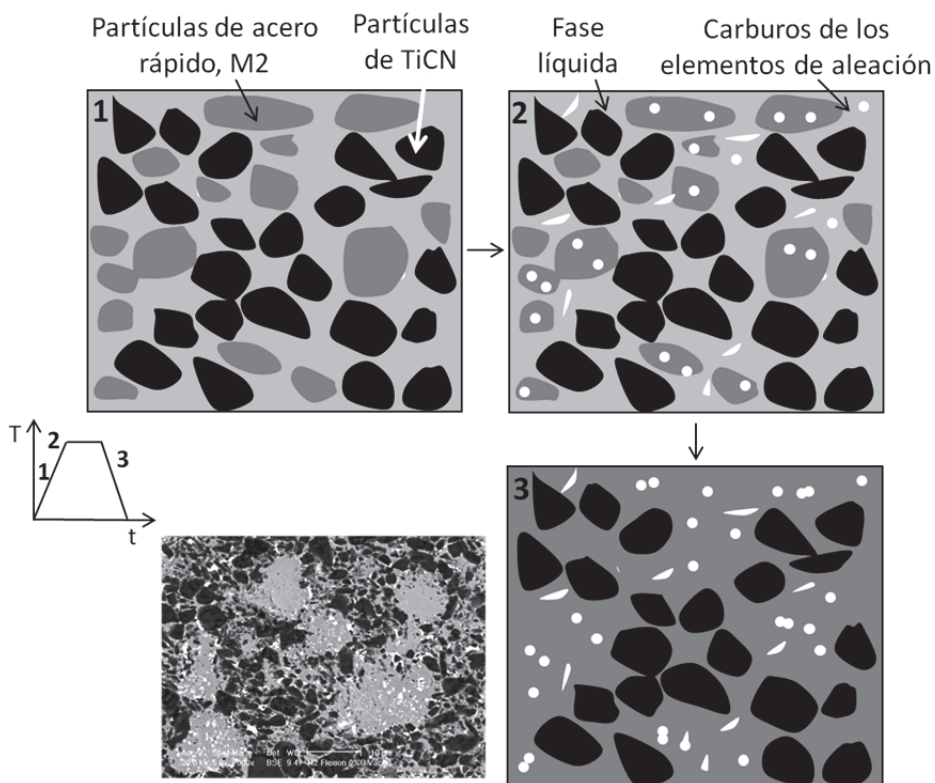


Figura 5.23. Mecanismo de sinterización propuesto para el cermet M2/TiCN con bajo contenido de carbono.

Al aumentar el contenido de carbono en el cermet se produce la disminución de la temperatura de liquidus y solidus y por ello el mecanismo de sinterización es más complejo que el anterior. En la Figura 5.24 se muestra el esquema del mecanismo de sinterización propuesto para el cermet M2/TiCN con 0,5 %C y 1,0 %C.

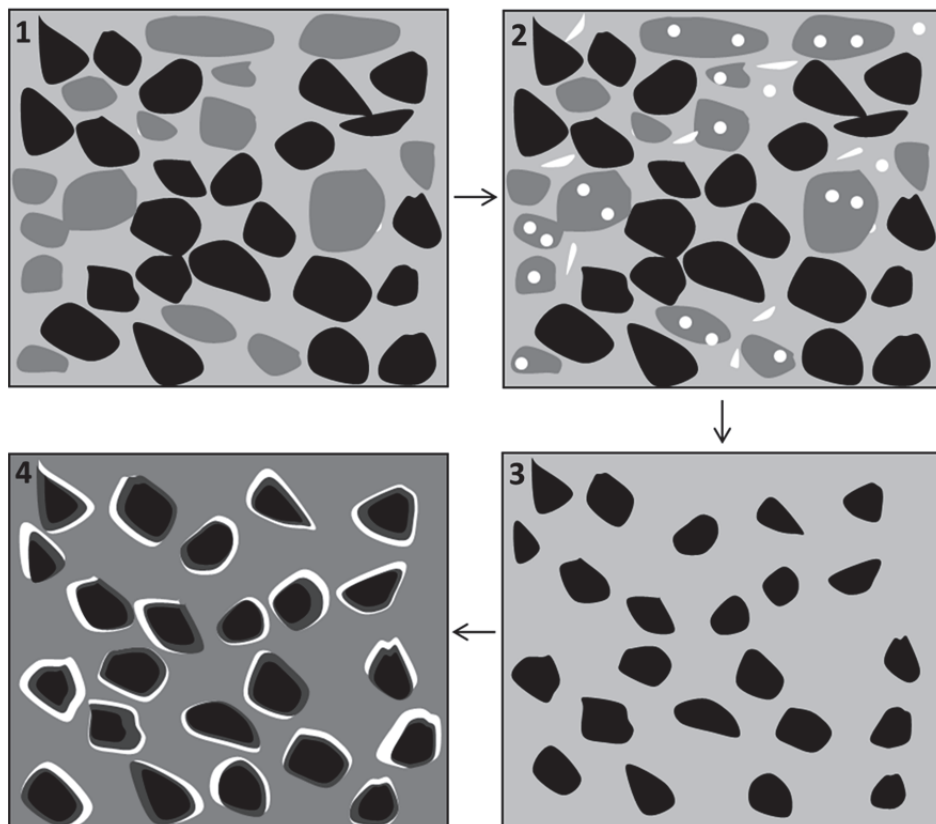


Figura 5.24. Mecanismo de sinterización propuesto para el cermet (M2 + x %C)/TiCN [12].

Al igual que en el mecanismo de sinterización del cermet sin C, durante el calentamiento, precipitan en matriz de acero rápido los carburos de los elementos de aleación. Sin embargo, debido a la menor temperatura de solidus y liquidus en los cermets con 0,5 %C y 1,0 %C, se forma mayor cantidad de fase líquida la cual disuelve a los carburos de los elementos de aleación que habían precipitado en el acero. Pero además las partículas de TiCN también se disuelven parcialmente en la fase líquida metálica.

Durante el enfriamiento, las partículas de TiCN que se habían disuelto en la fase líquida reprecipitan enriquecidas en elementos de aleación, utilizando como puntos de nucleación las partículas de TiCN que habían quedado sin disolver formando un anillo de solución sólida (Ti, M)(C, N) alrededor de los núcleos de TiCN [12].

El crecimiento de este anillo está inhibido por la precipitación de los carburos de los elementos de aleación que también habían sido disueltos en la matriz.

Atendiendo a este mecanismo de sinterización se puede explicar el porqué de las diferencias entre las microestructuras del cermet sin C y de los cermets con C. En la microestructura del cermet sin C los carburos de los elementos de aleación se sitúan en la matriz metálica, mientras que, en el cermet con C estos carburos se encuentran alrededor de las partículas de TiCN.

Pero además gracias al mecanismo de sinterización también se pueden explicar las diferencias en cuanto a las fases del Fe presentes en el cermet que se han analizado en el apartado 5.1.1 (Tabla 5.2). Durante la disolución y reprecipitación de los carburos en los cermets con 0,5 %C y 1,0 %C, los elementos de aleación están disueltos en la matriz y estabilizan a la austenita de manera que tras el enfriamiento se observa un mayor porcentaje de austenita retenida en estos cermets.

Además las partículas de refuerzo en el cermet con carbono están más dispersas y presenta una microestructura más homogénea. Mientras que en la microestructura del cermet sin carbono se aprecian regiones de matriz de acero libres de partículas de TiCN.

5.4 Propiedades de cermets (M2 + X%C)/TiCN

5.4.1 Tenacidad a fractura.

En primer lugar, en la Tabla 5.9 se muestran algunos valores de tenacidad de diversos cermets base TiCN encontrados en la bibliografía, y se encuentran entre 7,7 y 12,6 MPa·m^{1/2} [13-16], mientras que los carburos cementados muestran valores de tenacidad a fractura superiores, 9-16 MPa·m^{1/2} [17].

Tabla 5.9. Valores de tenacidad a fractura de diversos materiales tipo cermet encontrados en la bibliografía

Cermet	Método de medida	Microestructura	Tenacidad a fractura (MPa·m ^{1/2})
TiN-TiC-WC 20(Mo-Ni)	Indentación		7,0 [13]
TiN-TiC-WC-(0,5VC-0,5Cr ₃ C ₂) 20(Mo-Ni)	Indentación		8,5 [13]
(Ti, W)CN -30WC 20Ni	Indentación		12,6 [14]
(Ti-20W-15Mo-0,2V)CN 20(Ni-Co)	Indentación		10,1 [15]
TiCN-WC 35(Mo-Co)	Flexión en tres puntos		10,3 [16]

Las microestructuras de los cermets presentados en la Tabla 5.9 muestran la típica estructura core/rim de cermets de TiCN. Los valores de tenacidad en cermets inferiores a los obtenidos en carburo cementado se debe a las tensiones interfaciales que aparecen entre el anillo (rim) y el núcleo (core) de las partículas de TiCN que facilitan la aparición y propagación de las grietas durante el servicio [18-20].

La tenacidad a fractura del cermet M2/TiCN con 0 %C, 0,5 %C y 1,0 %C es evaluada mediante ensayos de flexión en tres puntos de probetas con entalla simple en borde. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Valores de tenacidad a fractura del cermet (M2+X%C)/TiCN con X=0; 0,5 y 1,0 calculados mediante ensayo de flexión en tres puntos.

Probeta	Tenacidad a fractura (MPa·m ^{1/2})
M2/TiCN	8,6 ± 0,2
(M2 + 0,5%C)/TiCN	12,5 ± 0,3
(M2 + 1,0%C)/TiCN	13,6 ± 1,6

La tenacidad a fractura que presenta el cermet M2/TiCN sin carbono añadido es inferior a la del mismo cermet con carbono, $8,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ frente a $13,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Esta diferencia se produce por los cambios microestructurales que ocurren cuando se añade carbono a la matriz, pero, además, esta diferencia se produce por la menor densidad relativa del cermet sin carbono añadido. Este cermet presenta una densidad relativa de 96,9 %, mientras que los cermets con C tienen densidad total. Los poros presentes en el cermet sin C pueden actuar como concentradores de tensiones disminuyendo la tenacidad a fractura.

En la Figura 5.25 se muestran la superficie de fractura obtenida mediante SEM del cermet M2/TiCN con diferentes porcentajes de C tras el ensayo de flexión en tres puntos. Se observa que, en concordancia con los resultados de tenacidad obtenidos, la superficie del cermet sin carbono presenta una rotura frágil tanto en las partículas cerámicas de TiCN como en las regiones de matriz metálica, mientras que la superficie de fractura de los cermets con C añadido muestra rotura frágil en las partículas cerámicas de TiCN pero dúctil en las regiones de matriz metálica [21].

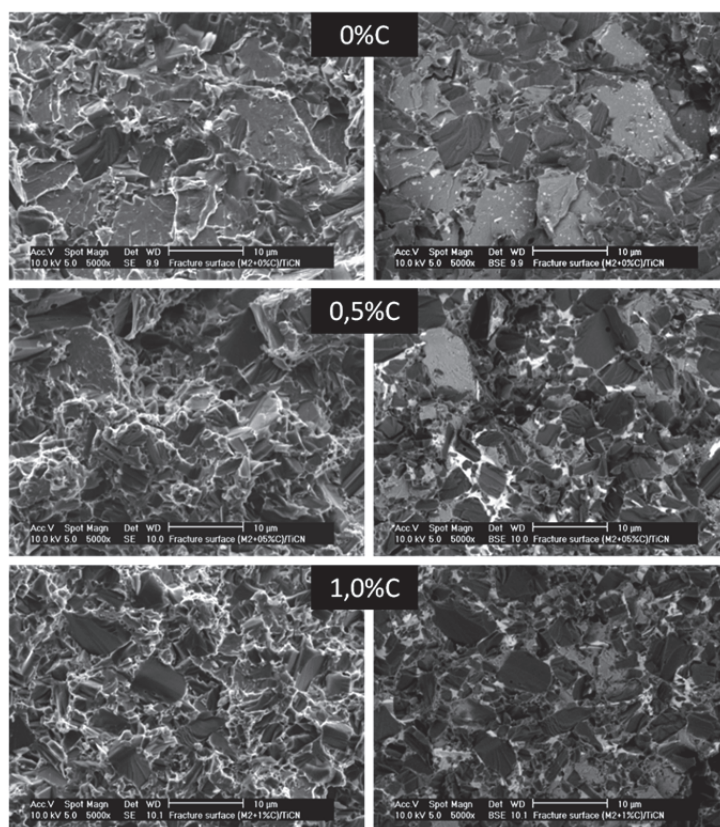


Figura 5.25. Micrografías de la superficie de fractura tras el ensayo de flexión en tres puntos del cermet M2/TiCN con 0; 0,5 y 1%C. Las imágenes son obtenidas en SEM con detector de electrones secundarios (SE) a la izquierda y con detector de electrones retrodispersados (BSE) a la derecha.

5.4.2 Propiedades magnéticas.

En la Figura 5.26 se muestra el ciclo de histéresis de del cermet M2/TiCN con 0; 0,5 y 1,0 %C resultado de la magnetización a 5 T. En la Tabla 5.11 se resumen los valores de saturación magnética y campo coercitivo extraídos del ciclo de histéresis para los tres cermets.

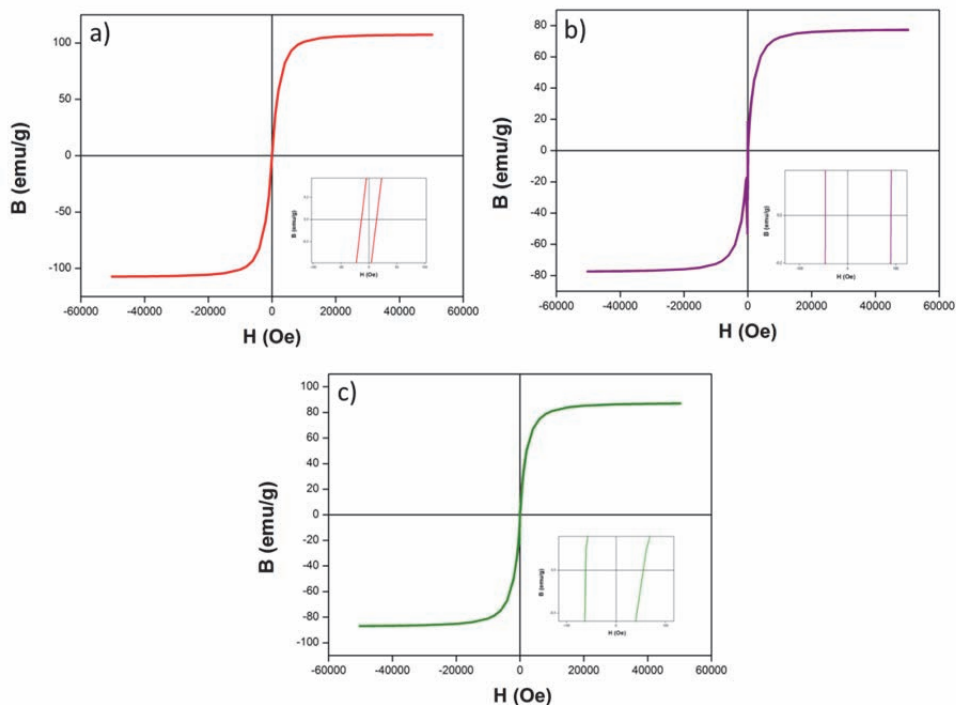


Figura 5.26. Ciclos de histéresis del cermet M2/TiCN con a) 0 %C, b) 0,5 %C y c) 1,0 %C.

Tabla 5.11. Valores de saturación magnética y campo coercitivo de (M2 + X%C)/TiCN con X = 0; 0,5 y 1 %C

(M2 + X%C)/TiCN	Bs: Saturación magnética (emu/g)	Hc: Campo coercitivo (Oe)
X = 0	107	25
X = 0,5	77	91
X = 1,0	87	61

De los tres cermets el más blando (menor área del ciclo de histéresis) es (M2+0,5%C)/TiCN el cual presenta el menor valor de saturación magnética y el mayor valor de campo coercitivo. Siendo el más duro (mayor área del ciclo de histéresis), es decir, el que presenta mayor saturación magnética y menor campo coercitivo, el cermet sin C añadido.

La saturación magnética indica la magnetización de la muestra cuando se aplica un campo magnético fuerte, por lo tanto es proporcional al contenido de fase magnética en el material.

En el cermet M2/TiCN la fase magnética se encuentra en la matriz acero la cual, a su vez presenta fase magnética (ferrita y martensita) y fase no magnética (austenita). Por lo tanto el valor de la saturación magnética está relacionado con el porcentaje de estas fases en la matriz del cermet.

En la Tabla 5.12 se muestra el porcentaje de fase ferromagnética y paramagnética calculado mediante Espectroscopía Mössbauer. Se observa que el mayor valor de saturación magnética en el cermet sin carbono está relacionado con el mayor porcentaje de fase ferromagnética. Por el contrario en el cermet con 0,5 %C el que muestra menor valor de saturación magnética debido al mayor porcentaje de fase paramagnética.

Tabla 5.12. Contenido de fase paramagnética y ferromagnética en la matriz acero del cermet M2/TiCN con 0; 0,5 y 1,0 %C calculado mediante Espectroscopía Mössbauer.

	Fase ferromagnética (%)	Fase paramagnética (%)
M2/TiCN	98,2	1,8
(M2 + 0,5 %C)/TiCN	70,8	29,2
(M2 + 1,0 %C)/TiCN	76,2	23,8

El campo coercitivo es el campo que hay que aplicar para desmagnetizar la muestra una vez que se ha retirado el campo magnético, es decir para anular todos los dominios magnéticos. Este valor se puede relacionar con el tamaño de los carburos, su dispersión en la matriz y la porosidad de la pieza debido a que la presencia de carburos o poros dificultan el contacto entre partículas e impiden la desmagnetización [22].

Teniendo en cuenta que el menor valor de campo coercitivo se encuentra en la muestra sin C, siendo esta la muestra que presenta la menor densidad relativa, el campo coercitivo en este caso estará relacionado con la dispersión y tamaño de las partículas de refuerzo y no con la presencia de poros.

El campo coercitivo es superior en los cermets con carbono debido a la mayor dispersión de las partículas de refuerzo que presenta su microestructura. Es más fácil desmagnetizar la pieza en el cermet sin carbono por las zonas de matriz acero libres de refuerzo.

5.5 Conclusiones parciales

- Se ha estudiado la influencia del contenido de carbono en las transformaciones ocurridas al aumentar la temperatura en el cermet M2/TiCN. Los resultados confirman la disminución de las temperaturas de solidus y liquidus así como de la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ al aumentar el contenido de carbono en la matriz de acero, estos cambios ya estaban predichos en el diagrama de fase calculado por Thermocalc. Por el contrario, la temperatura de transformación magnética, temperatura de Curie, que aumenta con el contenido de carbono.
- Los cambios observados en las temperaturas de liquidus y solidus al aumentar el porcentaje de carbono se reflejan en el diferente mecanismo de sinterización de los cermets con mayor contenido de carbono y, consecuentemente, en su microestructura.

Una de las diferencias se encuentra en el tamaño y disposición de los carburos de los elementos de aleación de la matriz acero rápido. Además en la microestructura del cermet con C se observa una mayor dispersión de las partículas cerámicas de refuerzo.

- El contenido de C también juega un papel importante en las fases del acero presentes en la matriz metálica. Al aumentar el contenido de C aumenta el porcentaje de martensita, mientras que el mayor porcentaje de austenita se observa en el cermet con 0,5 %C.
- Las diferencias encontradas en el cermet M2/TiCN en relación al contenido de carbono también se observan en la tenacidad a fractura, encontrando valores superiores en aquellos cermets con carbono.
- Los resultados en la medida de las propiedades magnéticas reflejan la microestructura de los cermets. Así el mayor valor de saturación magnética se alcanza para el cermet con mayor porcentaje de fase ferromagnética, el cermet sin C. Mientras que el mayor valor de campo coercitivo se alcanza en el cermet con C reflejo de su microestructura homogénea y la buena dispersión de las partículas de refuerzo.

5.6 Bibliografía.

1. Gonser, U., *Proceedings of the School on Application of Nuclear Gamma Resonant Speetroscopy (Mössbauer Spectroscopy)*, ed. N.A.E.a.G. Denardo. 1988, Singapore: World Scientific.
2. Laneri K.F., D.J., Mercader R.C., Gregorutti R.W., Sarutti J. L., *Thermal dependence of austempering transformation kinetics of compacted graphite cast iron*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**: p. 51-58.
3. Sherby, O.D., et al., *Revisiting the Structure of Martensite in Iron-Carbon Steels*. Materials Transactions, 2008. **49**(9): p. 2016-2027.
4. Génin, J.M.R., *The clustering and coarsening of carbon multiplets during the aging of martensite from Mössbauer Spectroscopy: The preprecipitation stage of epsilon carbide*. Metallurgical Transactions A, 1987. **18A**: p. 1371-1389.
5. Uwakweh O., B.J., Genin J. M. R. , Metallurgical and Materials Transactions A, 1990. **21**: p. 589-602.
6. Andrén, H.-O., *Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 209-213.
7. Mari, D., et al., *TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(1-2): p. 37-46.
8. Artímez J. M.; García J.; Llano Abaitua J. M., A.J., Belunce J. *Caracterización de los carburos MxCy presentes en aceros rápidos para cilindros de laminación bimetalicos procesados por colada centrifugada*. in *17ª Conferencia de Laminación*. 2008. Rosario (Argentina).
9. Tkalcec, I., D. Mari, and W. Benoit, *Correlation between internal friction background and the concentration of carbon in solid solution in a martensitic steel*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **442**(1-2): p. 471-475.
10. Bidaux, J.E., R. Schaller, and W. Benoit, *Study of the h.c.p.-f.c.c. phase transition in cobalt by acoustic measurements*. Acta Metallurgica, 1989. **37**(3): p. 803-811.
11. Suzuki H., H., Terada O., *Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC-Mo2C-Ni alloys*. Journal of japanese institute of metallurgy 1981. **35** (9): p. 245-273.
12. Alvarado, P., et al., *Microstructural development and mechanical properties of iron based cermets processed by pressureless and spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **538**(0): p. 28-34.
13. Zhan, B., et al., *Effect of VC/Cr3C2 on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(5): p. 1096-1105.

14. Park, S. and S. Kang, *Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)-Ni cermets*. Scripta Materialia, 2005. **52**(2): p. 129-133.
15. Liu, Y., et al., *Ultrafine (Ti, M)(C, N)-based cermets with optimal mechanical properties*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(1): p. 104-107.
16. Zhang, X., N. Liu, and C. Rong, *Effect of molybdenum content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine Ti(C, N) based cermets*. Materials Characterization, 2008. **59**(12): p. 1690-1696.
17. Brookes, K., *There's more to hard materials than tungsten carbide alone*. Metal Powder Report, 2011. **66**(2): p. 36-45.
18. Jung, J. and S. Kang, *Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(CN)-xWC-Ni cermets*. Acta Materialia, 2004. **52**(6): p. 1379-1386.
19. Laoui, T., H. Zou, and O. Van der Biest, *Analytical electron microscopy of the core/rim structure in titanium carbonitride cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. **11**(4): p. 207-212.
20. Yu, H., et al., *Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(5): p. 586-590.
21. Fang, Z.Z., *Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005. **23**(2): p. 119-127.
22. Upadhyaya, A., D. Sarathy, and G. Wagner, *Advances in sintering of hard metals*. Materials & Design, 2001. **22**(6): p. 499-506.



Capítulo 6

Tratamientos térmicos y comportamiento frente a oxidación

6.1	Tratamientos térmicos.	137
6.2	Comportamiento frente a oxidación.	140
6.2.1	Cinética de oxidación.	140
6.2.1	Composición de la superficie de oxidación.	141
6.2.2	Mecanismo de oxidación.	145
6.2.3	Morfología de la superficie de oxidación.	147
6.3	Comparación con materiales comerciales.	148
6.4	Conclusiones parciales.	152
6.5	Bibliografía.	153

Una de las principales ventajas en la utilización de aceros en sustitución de las matrices convencionales utilizadas en cermets, Ni y Co, es su capacidad de ser endurecidos mediante tratamientos térmicos. En este capítulo se resumen los principales resultados encontrados en el estudio de los tratamientos térmicos realizados al material (M2+0,5 %C)/TiCN sinterizado, así como la influencia de los mismos en la dureza y la resistencia a la oxidación del material compuesto.

La importancia del estudio de la resistencia a la oxidación radica en que la principal aplicación de los cermets es la fabricación de herramientas de corte, por lo que son materiales que soportan altas temperaturas en servicio y deben presentar una alta resistencia a la oxidación y mantenerla al elevar la temperatura.

En este capítulo se presenta un estudio del comportamiento frente a la oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN sinterizado y tras ser tratado térmicamente. Los resultados se comparan con la resistencia a la oxidación de dos materiales comerciales comúnmente utilizados para la fabricación de herramientas, un acero rápido y un carburo cementado.

6.1 Tratamientos térmicos.

El estudio del tratamiento térmico del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN se ha centrado en la búsqueda de las temperaturas óptimas de austenización y revenido utilizando como parámetro de control la variación en la medida de dureza respecto al cermet en estado sinterizado.

Las temperaturas de austenización estudiadas han sido 1150 °C y 1200 °C; Y las de revenido 530 °C, 560 °C y 590 °C, en todos los casos se ha realizado doble revenido. En la Figura 6.1 se muestra la variación de la dureza del cermet respecto a la de la pieza sinterizada en función de las temperaturas de austenización y revenido.

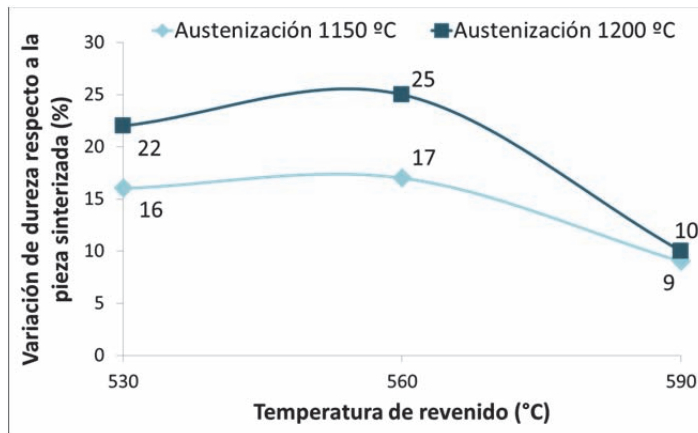


Figura 6.1. Variación en porcentaje de la dureza del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN tras el tratamiento térmico a diferentes temperaturas respecto a la dureza que presenta en estado sinterizado.

La mayor variación de dureza se alcanza tras austenización a 1200 °C y doble revenido a 560 °C. En la Figura 6.2 se muestra la microestructura del cermet tras ser sometido a este tratamiento térmico así como la del cermet en estado sinterizado.

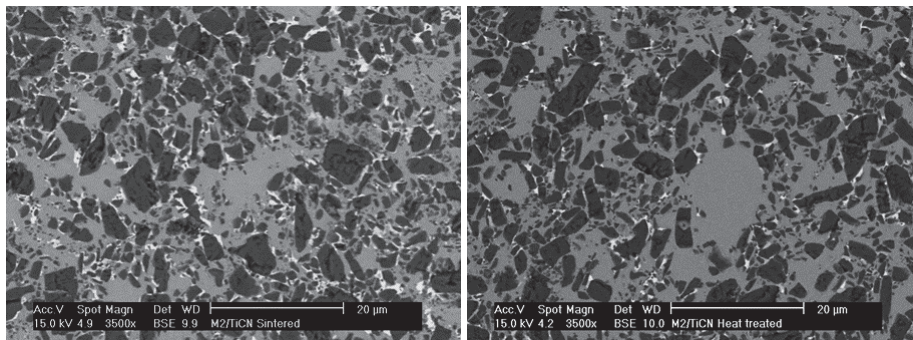


Figura 6.2. Microestructura del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN en estado sinterizado (izquierda) y tras ser sometido a tratamiento térmico, austenización (1200 °C) y temple seguido de doble revenido (560 °C) (derecha).

Al comparar ambas microestructuras no se observan grandes diferencias entre ellas, a excepción de un menor contenido de carburos (fase brillante) en la microestructura del cermet tratado térmicamente. Sin embargo el mayor cambio producido tras el tratamiento térmico se observa en el análisis mediante difracción de rayos X (Figura 6.3) donde se aprecia la desaparición de la fase austenita (Fe- γ) tras el tratamiento térmico.

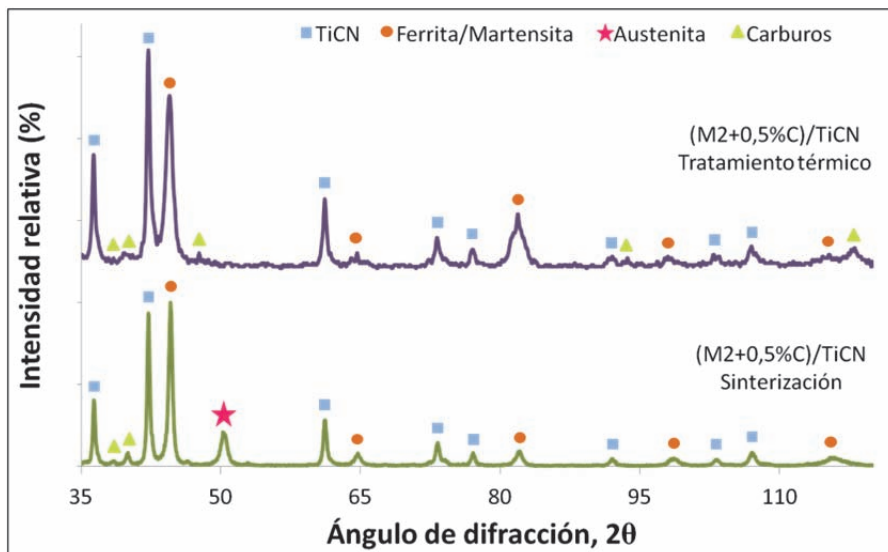


Figura 6.3. Análisis mediante difracción de rayos X de (M2+0,5 %C)/TiCN tras sinterización (1400 °C) y tras ser sometido a tratamiento térmico (Austenización 1200 °C y doble revenido 560 °C).

Debido a que el tratamiento térmico no parece tener ninguna influencia sobre las partículas de TiCN de refuerzo, los cambios en la dureza y microestructura del cermet tras el tratamiento térmico se pueden explicar en base a los cambios microestructurales

propios del acero rápido M2 [1]. Así en la Figura 6.4 se muestra un esquema de los cambios microestructurales ocurridos en el temple y posteriores revenidos.

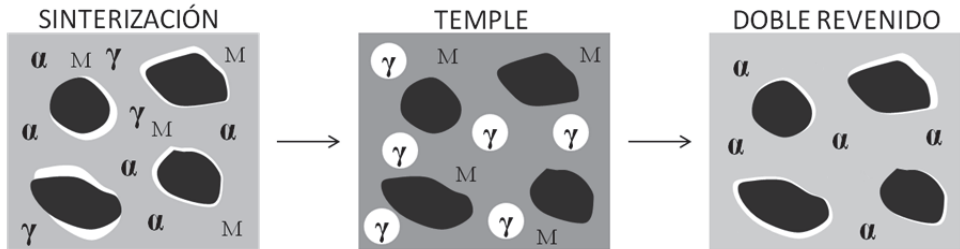


Figura 6.4. Esquema de los cambios que se producen en la microestructura del cermet durante el tratamiento térmico.

Como se ha estudiado en el capítulo anterior la microestructura del cermet ($M2+0,5\%C$)/TiCN tras la sinterización muestra carburos MC y M_2C ; además la matriz de acero presenta las fases ferrita, martensita y austenita.

Al calentar el cermet durante la austenización se disuelven los carburos MC y M_2C en la matriz y en la austenita aumenta la concentración de carbono y de los elementos de aleación. Tras el temple, la microestructura presenta martensita y austenita en la matriz y las partículas de TiCN.

El aumento de la temperatura durante el primer revenido favorece los procesos de difusión de los elementos de aleación fuera de la red de austenita que formarán carburos secundarios. Al repetir el revenido desaparece la austenita retenida tal y como se ha observado en el análisis de DRX (Figura 6.3).

A la vista de la microestructura de la pieza tras el tratamiento térmico de la Figura 6.2 los carburos de los elementos de aleación son menos numerosos que en la pieza sinterizada. Es decir, la matriz queda enriquecida en elementos de aleación que se encuentran formando solución sólida o formando carburos secundarios de pequeño tamaño.

6.2 Comportamiento frente a oxidación.

6.2.1 Cinética de oxidación.

Se ha realizado el estudio del comportamiento a oxidación del cermet (M2 + 0,5 %C)/TiCN tanto en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico. Para ello se han llevado a cabo dos experimentos isotérmicos: en horno y mediante termogravimetría,

Para el cálculo de la cinética de oxidación de ambos cermets se ha representado la evolución de la ganancia de masa con el tiempo de exposición y en la Figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos en el experimento realizado en horno a 1000 °C. En tiempos de exposición cortos se observa que la velocidad de ganancia de masa es superior en el cermet en estado sinterizado. Sin embargo la velocidad de ganancia de masa en esta pieza se ralentiza pasados los primeros estadios del ensayo, es decir, su cinética de oxidación sigue una ley logarítmica.

Por el contrario, la cinética de oxidación que presenta el material tratado térmicamente durante el ensayo de oxidación muestra una ley lineal y la velocidad de ganancia de masa prácticamente no varía con el tiempo de exposición, de manera que al final del ensayo, presenta una ganancia de masa ligeramente superior a la pieza sinterizada, 167 mg/cm², frente a 150 mg/cm².

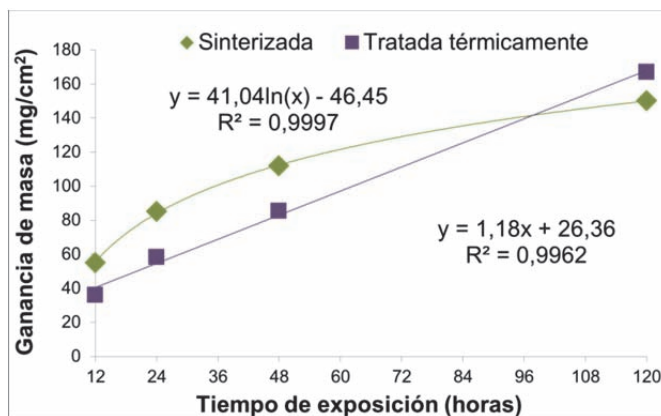


Figura 6.5. Cinética de oxidación del cermet (M2 + 0,5 %C)/TiCN en estado sinterizado y tratado térmicamente tras un tiempo de exposición de 120 horas a 1000 °C.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en el experimento realizado por termogravimetría se observa que la ganancia de masa con el tiempo presenta una evolución similar. Los resultados del estudio de la resistencia a oxidación de ambos materiales mediante análisis termogravimétrico a 1000 °C durante un tiempo de exposición de 10 horas se muestran en la Figura 6.6.

En las primeras etapas de oxidación se observa una mayor velocidad de ganancia de masa del material sinterizado, sin embargo, esta tendencia cambia a la mitad del tiempo de exposición y, finalmente, transcurridas 10 horas la ganancia de masa del cermet

tratado térmicamente es ligeramente superior, $0,31 \text{ mg/mm}^2$, respecto a $0,27 \text{ mg/mm}^2$ que presenta el cermet sinterizado.

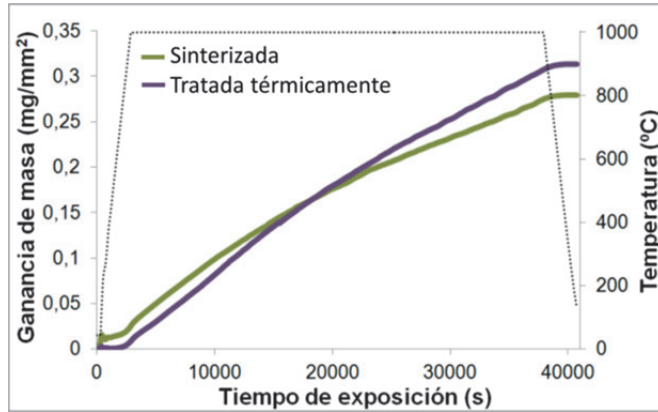


Figura 6.6. Variación de la ganancia de masa con el tiempo de exposición del cermet (M2+0,5%C)/TiCN en ensayo de oxidación realizado mediante análisis termogravimétrico.

6.2.1 Composición de la superficie de oxidación.

En la Figura 6.7 se muestra la sección transversal del cermet sinterizado y tratado térmicamente tras el experimento de oxidación a 1000°C durante un tiempo de exposición de 120 horas.

En ambas muestras se observan tres capas diferenciadas, la capa exterior, muy porosa de $150 \mu\text{m}$ de espesor, la intermedia de $500 \mu\text{m}$ la cual presenta grandes poros, y la capa interior, la más compacta, de $200 \mu\text{m}$ de espesor. Aunque en ambos casos la superficie de oxidación es similar, estas capas presentan más grietas y poros y una peor unión entre ellas en el cermet tratado térmicamente.

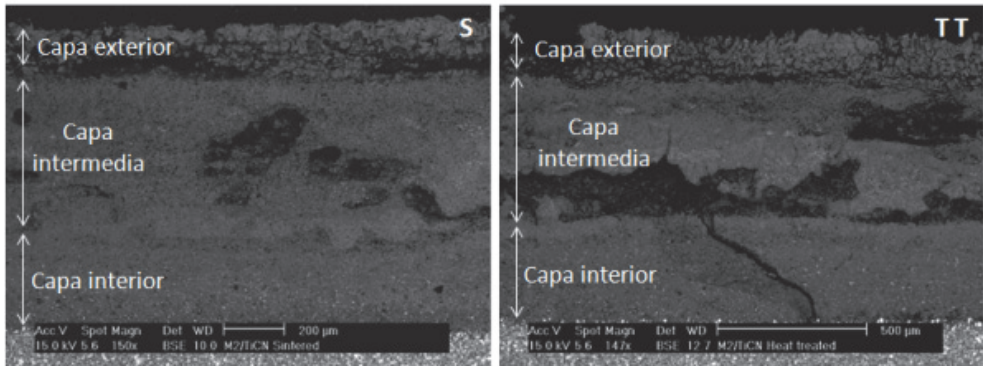


Figura 6.7. Sección transversal del cermet (M2+0,5%C)/TiCN en estado sinterizado (izquierda) y tratado térmicamente (derecha) tras ser sometidos a ensayo de oxidación en horno a 1000°C durante un tiempo de exposición de 120 horas.

El análisis de la composición mediante difracción de rayos X (DRX) de la superficie de oxidación (Figura 6.8) muestra los óxidos formados en cada una de las capas de la

superficie de oxidación tanto del cermet en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico. En la Tabla 6.1 se resumen los resultados de estos análisis.

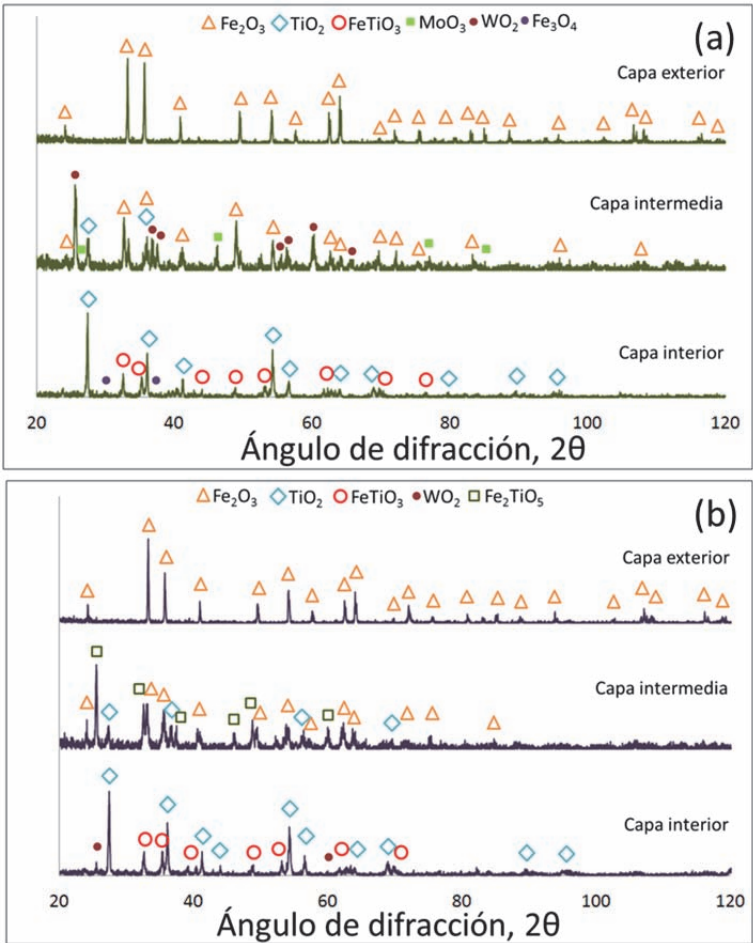


Figura 6.8. Difractogramas obtenidos tras análisis mediante DRX de las capas interior, intermedia y exterior de la superficie de oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN en (a) estado sinterizado y (b) tratado térmicamente tras ser sometidos a ensayo de oxidación a 1000 °C en horno durante 120 horas.

Tabla 6.1. Resumen la composición de las capas de la superficie de oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN en estado sinterizado y tratado térmicamente tras ser sometidos a ensayo de oxidación a 1000 °C en horno durante 120 horas.

Capa	Sinterizada	Tratada térmicamente
Exterior	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Intermedia	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , WO ₂ , MoO ₃	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ TiO ₅
Interior	TiO ₂ , FeTiO ₃ , Fe ₃ O ₄	TiO ₂ , FeTiO ₃ , WO ₂

La mayor diferencia en la composición de la superficie de oxidación de ambos materiales se observa en la capa intermedia; en ambas muestras se observa la formación de Fe_2O_3 y TiO_2 , pero en la sinterizada también se encuentran óxidos de W y Mo (WO_2 , MoO_3) que no se encuentran en esta misma capa de la muestra tratada térmicamente.

El detalle de estos óxidos de W y Mo alojados en la capa intermedia de la superficie de oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN en estado sinterizado se muestra en la Figura 6.9.

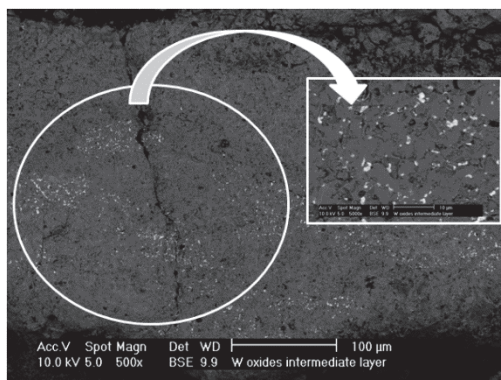


Figura 6.9. Detalle de los óxidos de W en la capa intermedia de la superficie de oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN en estado sinterizado tras ensayo de oxidación a 1000 °C durante 120 horas.

En ambas muestras, el análisis de la capa exterior porosa muestra únicamente Fe_2O_3 . Por último, la capa interior, la más compacta, presenta en ambos casos los óxidos TiO_2 y FeTiO_3 en su composición, si bien aparece Fe_3O_4 en la sinterizada y WO_2 en la tratada térmicamente.

Para estudiar la estabilidad de los posibles óxidos formados en el ensayo de oxidación se ha calculado la variación de la energía libre de Gibbs frente a la temperatura (Figura 6.10). En la gráfica se observa que el óxido más estable es el TiO_2 y que FeTiO_3 se encuentra también como uno de los óxidos más estables.

La combinación de la gran estabilidad de los óxidos TiO_2 y FeTiO_3 junto con la naturaleza no porosa le confiere a la capa interior un carácter protector debido a que dificulta el paso del oxígeno hacia el interior del cermet.

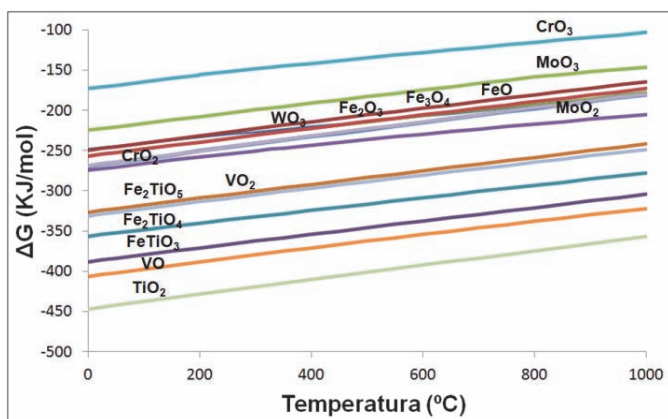


Figura 6.10. Variación de la energía libre de Gibbs frente a la temperatura de los posibles óxidos formados en el ensayo de oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN. Cálculo realizado con el software HSC Chemistry 4.1.

La composición de las capas de la superficie de oxidación también ha sido analizada mediante EDS y los resultados concuerdan con los obtenidos mediante DRX. En la Figura 6.11 está representada la variación de la concentración de Ti y Fe de manera longitudinal a lo largo de la superficie de oxidación desde el interior del material hasta la capa exterior.

Se observa que en los dos cermets la mayor concentración de Ti se encuentra en la capa interior y disminuye hacia el exterior. Mientras que la mayor concentración de Fe se observa en la capa exterior.

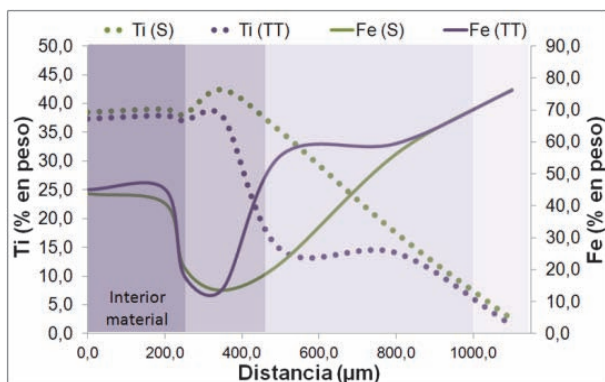


Figura 6.11. Variación de la concentración de Ti y Fe respecto a la distancia al interior del material analizado mediante EDS.

En la Figura 6.12 está representada la variación de la concentración de W y Mo de manera longitudinal a lo largo de la superficie de oxidación desde el interior del material hasta la capa exterior.

En concordancia con los resultados de los análisis de DRX, en el cermet tratado térmicamente la mayor concentración de W y Mo se encuentra a pocas micras de la intercara entre el interior del material y la primera capa de la superficie de oxidación. Y

su concentración es mínima en las capas intermedia y exterior. Mientras que en el cermet sinterizado sí se observa la presencia de W y Mo en la capa intermedia.

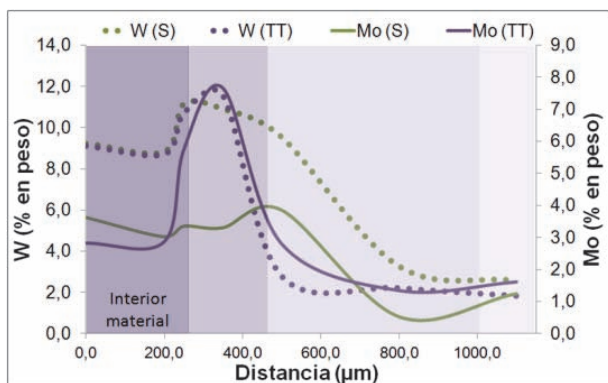


Figura 6.12. Variación de la concentración de W y Mo respecto a la distancia al interior del material analizado mediante EDS.

6.2.2 Mecanismo de oxidación

Utilizando los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de oxidación y en el análisis de la composición de los óxidos formados en cada una de las capas, a continuación se propone el mecanismo de oxidación para el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN en estado sinterizado y para el mismo cermet tras ser sometido a tratamiento térmico.

a) (M2+0,5 %C)/TiCN sinterizado.

En la Figura 6.13 se muestra el esquema del mecanismo de oxidación propuesto para el cermet en estado sinterizado.

Al igual que ocurre en aceros rápidos [2, 3], en los primeros estadios de la oxidación se forma una capa de Fe_2O_3 . Debido a su naturaleza porosa permite la difusión de iones de oxígeno hacia el interior del material de manera que la oxidación continúa

Esto permite que el O_2 reaccione con las partículas de refuerzo formando TiO_2 , y con los carburos de los elementos de aleación formando WO_2 y Mo_3O . Esta capa también de naturaleza porosa permite que continúe la oxidación del material y así se forma la capa interior compacta con los óxidos FeTiO_3 y TiO_2 .

La formación de esta capa protectora es la responsable de la ley logarítmica que sigue la cinética de oxidación de este cermet porque en el momento en el que se forma la capa protectora disminuye la velocidad de ganancia de masa porque esta impide que la oxidación se propague al resto del material.

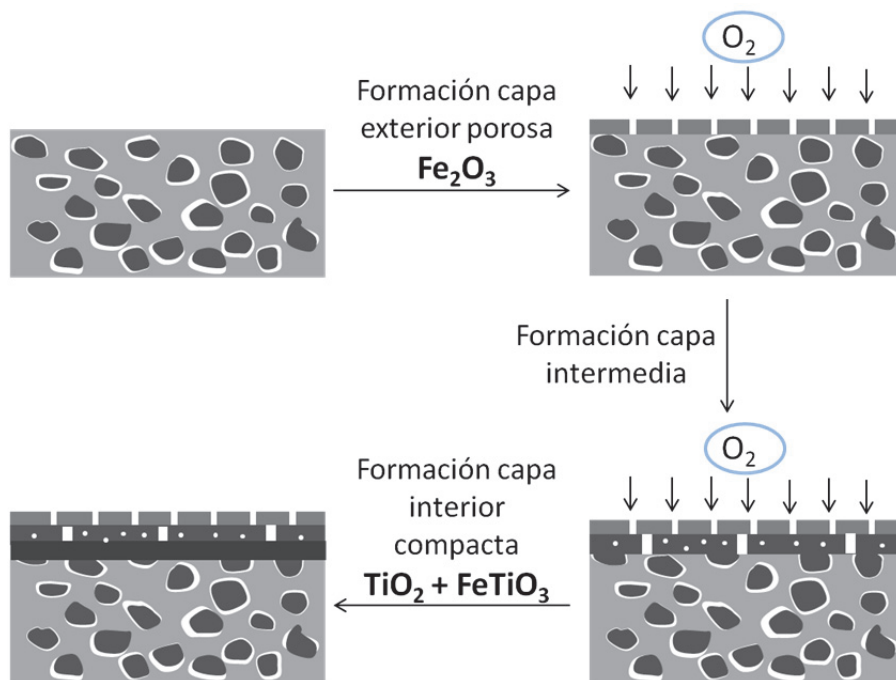


Figura 6.13. Esquema del mecanismo de oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN en estado sinterizado.

b) (M2+0,5%C)/TiCN tratado térmicamente.

El mecanismo de oxidación propuesto para el cermet tratado térmicamente, mostrado en la Figura 6.14, también comienza con la formación de la primera capa porosa de Fe_2O_3 .

La naturaleza porosa de la capa exterior permite la formación de los óxidos de W y Mo. Es en este punto cuando se presentan las diferencias con el mecanismo de oxidación del cermet en estado sinterizado debido a las diferencias en la composición de la matriz de ambos materiales.

Como se ha explicado previamente, durante el tratamiento térmico, los carburos de los elementos de aleación se disuelven en la matriz de acero para después volver a precipitar formando los llamados carburos secundarios. Tras ese proceso la matriz queda enriquecida en elementos de aleación, ya sea en solución sólida o formando carburos de muy pequeño tamaño, que presentan menor estabilidad frente a la oxidación que los carburos de mayor tamaño presentes en el material sinterizado [4, 5]. Debido a esa menor estabilidad frente a la oxidación se produce la formación y volatilización de los óxidos de W y Mo la cual dificulta la formación de la capa protectora interior. Esta la causa principal del carácter lineal de la ganancia de masa con el tiempo de exposición en el experimento de oxidación, y de la peor unión entre capas en la superficie de oxidación y mayor presencia de poros y grietas como se aprecia en la imagen de la Figura 6.7.

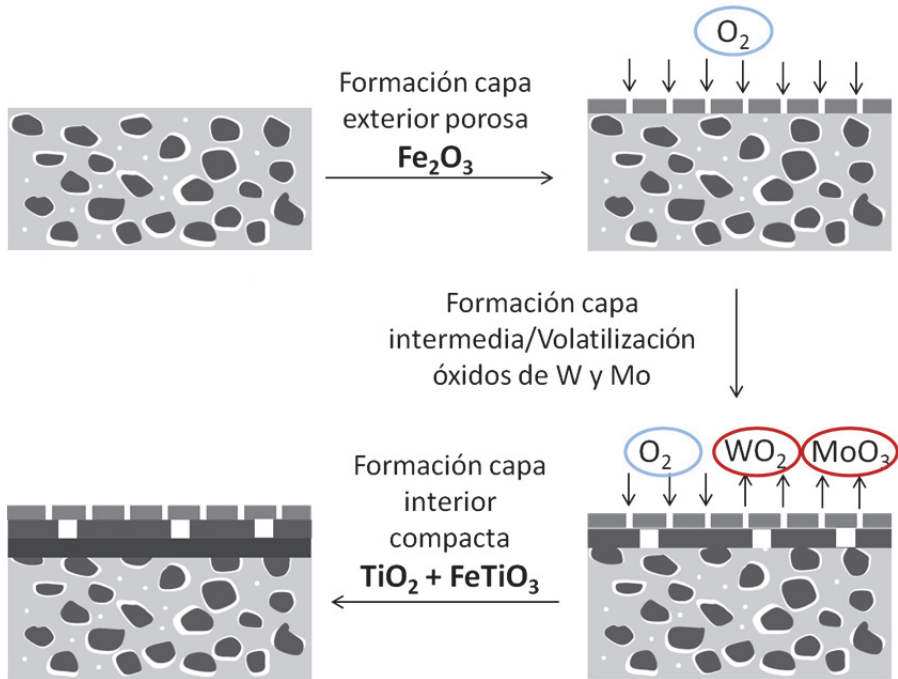


Figura 6.14. Esquema del mecanismo de oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN tratado térmicamente.

6.2.3 Morfología de la superficie de oxidación.

Las diferencias encontradas entre la composición del cermet sinterizado y la del tratado térmicamente en las capas de la superficie tras realizar ensayos de oxidación también se reflejan en la morfología de la superficie exterior de la pieza. En la Figura 6.15 se observa la superficie de oxidación del material tanto en estado sinterizado como tratado térmicamente tras ser sometido a ensayo de oxidación a 1000 °C durante 120 horas.

La superficie del material sinterizado es plana mientras que la superficie del material tratado térmicamente presenta una morfología completamente diferente en la que el óxido de Fe se forma en esferas que forman columnas. Esta morfología de la superficie puede deberse a la volatilización de los óxidos de W y Mo en su paso hacia el exterior. En la bibliografía se han encontrado otros materiales que presentan esta morfología en la superficie debido a la oxidación selectiva de ciertos compuestos en el material [6].

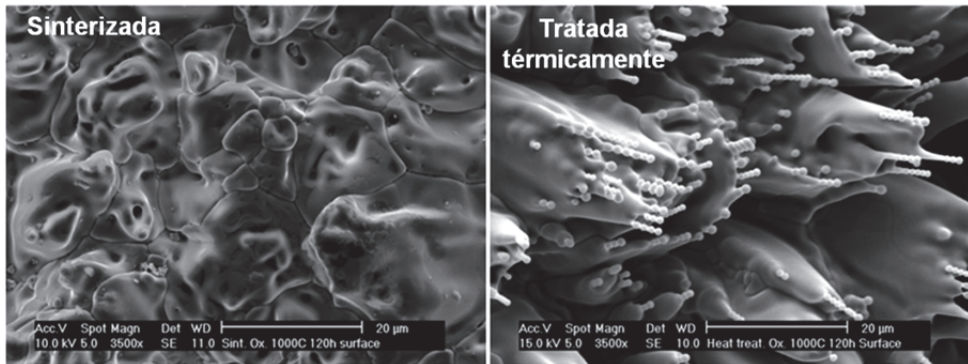


Figura 6.15. Morfología de la superficie de oxidación tras ensayo de oxidación a 1000 °C durante 120 horas del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN en estado sinterizado (izquierda) y tratado térmicamente (derecha).

6.3 Comparación con materiales comerciales.

Gracias a la formación de la capa protectora durante la oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN se alcanza una alta resistencia a la oxidación, competitiva en el grupo de los materiales para la fabricación de herramientas de corte.

En este apartado se compara el comportamiento frente a oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN con el de materiales comerciales usados convencionalmente en la industria de la fabricación de herramientas de corte, como son, un acero rápido, tipo M2, y un carburo cementado, WC-10Co.

Tras someter a los tres materiales a ensayo de oxidación isotérmico en horno a 500 °C, 800 °C y 1000 °C durante 120 horas, el aspecto de las piezas se puede observar en la Figura 6.16. Cuando el ensayo se realiza a 500 °C ninguno de los tres materiales sufre cambios en la forma de la pieza; mientras que cuando el ensayo se realiza a 800 °C el acero rápido se hincha y el carburo cementado se oxida en forma de poliedros. Al realizar el ensayo a 1000 °C estos dos materiales comerciales se deforman por completo. Por el contrario, el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN mantiene su geometría incluso al realizar el ensayo a la mayor temperatura.

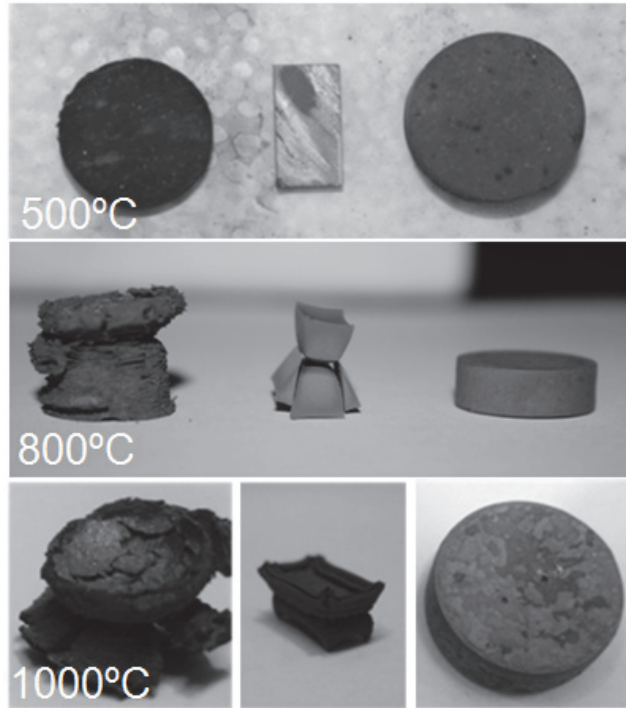


Figura 6.16. Fotografías de los materiales comerciales acero rápido (izquierda) y carburo cementado (centro) y del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN (derecha) tras ser sometidos a ensayos de oxidación isotérmicos a 500 °C, 800 °C y 1000 °C durante un tiempo de exposición de 120 horas.

En la Figura 6.17 se muestra la sección transversal de los tres materiales tras ser ensayados a 500 °C y 800 °C. Las imágenes de los materiales ensayados a 500 °C muestran la formación de una fina capa de óxido en la superficie.

La imagen de la sección transversal del acero rápido ensayado a 800 °C muestra una superficie de oxidación de 9 mm de espesor la cual presenta un apilamiento de capas frágiles cuya composición, analizada mediante EDS, muestra principalmente, Fe y O. Esto concuerda con los trabajos previos de oxidación de aceros rápidos, en los cuales se ha reportado que la oxidación inicialmente tiene lugar en la intercara entre la matriz de hierro y los carburos de los elementos de aleación, y después la oxidación se extiende a carburos y matriz Fe formando los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 [7, 8]. La forma y espesor de la superficie de oxidación se debe a la oxidación de los carburos de los elementos de aleación ya que produce óxidos volátiles que deforman la pieza.

La imagen del carburo cementado tras oxidación a 800 °C no corresponde con el interior de la pieza tras el ensayo debido a que no existe superficie de oxidación porque toda la pieza ha sido oxidada. De acuerdo con los análisis de composición realizados mediante EDS, los únicos elementos encontrados son W, Co y O, lo que está en concordancia con estudios previos [9, 10] en los que, tras la oxidación de WC-Co, se encontró únicamente WO_3 y CoWO_4 .

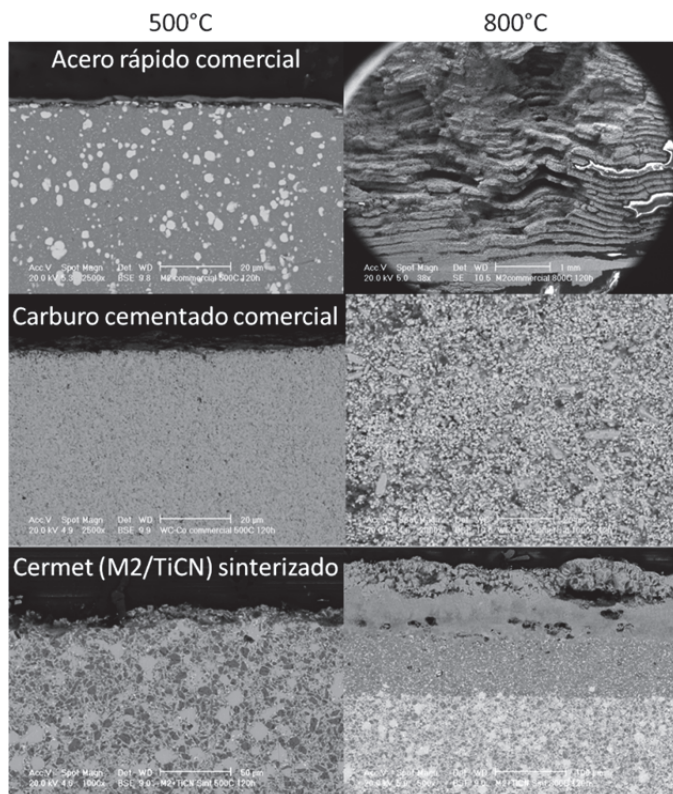


Figura 6.17. Vista transversal de la superficie de oxidación del acero rápido comercial, carburo cementado comercial y cermet (M2+0,5 %C)/TiCN sinterizado tras ensayo de oxidación realizado a 500 °C y 800 °C.

Los cambios encontrados en la forma y tamaño de la pieza de carburo cementado comercial están asociados a la oxidación del WC, que presenta lo que se denomina *oxidación catastrófica*. Este tipo de oxidación se produce cuando la relación entre el volumen de óxidos formados es superior al volumen de metal consumido (relación Pilling-Bedworth > 1). Durante la oxidación se generan los óxidos volátiles CO, CO₂ y WO₃ los cuales provocan el hinchamiento de la pieza y dejan una gran cantidad de poros [11]. La naturaleza no protectora de estos óxidos favorece la difusión del oxígeno hacia el interior del material, lo que provoca una rápida oxidación de toda la pieza.

En la Figura 6.18 se muestra la ganancia de masa de los tres materiales en cada uno de los ensayos realizados en horno a 500 °C, 800 °C y 1000 °C. Como era de esperar la ganancia de masa de los tres materiales en el ensayo a 500 °C es muy pequeña: 1,1; 5,9 y 8,9 mg/cm², en cermet, carburo cementado y acero rápido, respectivamente. Al aumentar la temperatura del ensayo a 800 °C la mayor ganancia de masa se observa en el acero rápido y la menor en el cermet (M2+0,5 %C)/TiCN.

Debido a la volatilización de óxidos en el acero rápido y a oxidación catastrófica sufrida por el carburo cementado, la ganancia de masa de ambos disminuye al aumentar la temperatura del ensayo a 1000 °C. Mientras que la del cermet aumenta a 150 mg/cm².

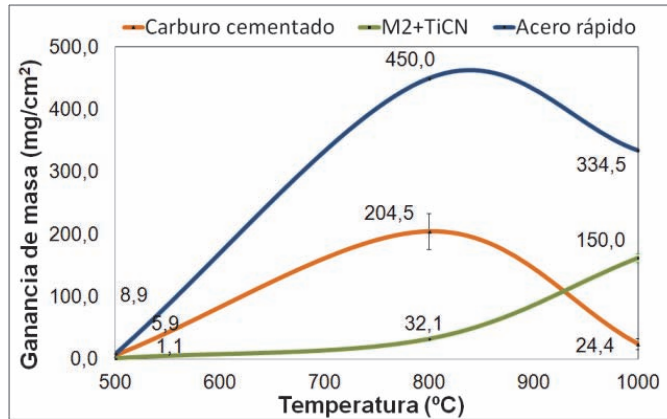


Figura 6.18. Ganancia de masa de los materiales comerciales acero rápido (izquierda) y carburo cementado (centro) y del cermet M2/TiCN (derecha) tras ser sometidos a ensayos de oxidación isotérmicos a 500 °C, 800 °C y 1000 °C durante un tiempo de exposición de 120 horas.

En la Figura 6.19 está representada la ganancia de masa de los tres materiales tras el experimento realizado mediante termogravimetría a 1000 °C durante 10 horas. Al igual que en el ensayo en el horno la mayor ganancia de masa se alcanza en el acero rápido. En este ensayo en ningún momento se aprecia una disminución de la ganancia de masa puesto que el tiempo de exposición total es menor (10 horas) y no se produce la volatilización de los óxidos que da lugar a la oxidación catastrófica observada en el ensayo anterior.

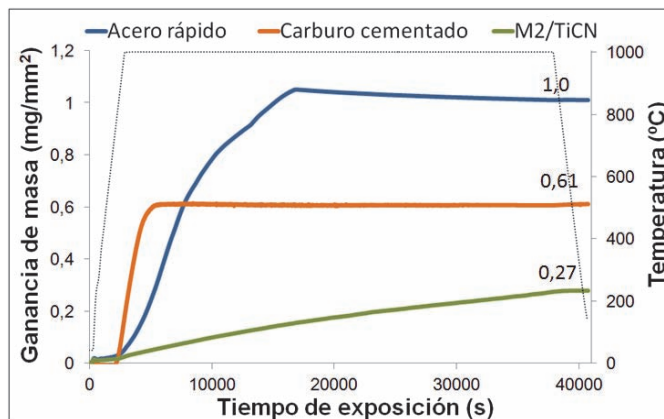


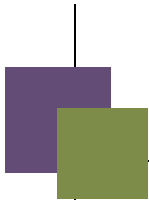
Figura 6.19. Evolución de la ganancia de masa respecto al tiempo de exposición de los materiales comerciales acero rápido y carburo cementado y del cermet M2/TiCN durante ensayo de oxidación mediante análisis termogravimétrico a 1000°C durante 10 horas.

6.4 Conclusiones parciales.

- Tras el estudio de las condiciones de tratamiento térmico del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN se concluye que el mayor aumento de dureza se alcanza cuando se realiza austenización a 1200 °C y doble revenido a 560 °C.
- El estudio del comportamiento frente a oxidación del cermet tanto en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico revela una mayor estabilidad del cermet sinterizado.
- La alta resistencia a la oxidación por parte del cermet M2/TiCN se debe a la formación de una capa protectora de TiO_2 y TiFeO_3 .
- La diferente microestructura del cermet tratado térmicamente respecto al estado sinterizado le proporciona menor estabilidad frente a la oxidación provocando la volatilización de óxidos de W y Mo que dificultan la formación de la capa protectora.
- Las diferencias en el comportamiento frente a oxidación del cermet en estado sinterizado y tratado térmicamente se reflejan en su cinética de oxidación.
- Al comparar el comportamiento frente a oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN con la de dos materiales comerciales utilizados para la fabricación de herramientas de corte, acero rápido y carburo cementado, se observa una clara superioridad del cermet. Los materiales comerciales sufren oxidación catastrófica promovida por los óxidos volátiles.

6.5 Bibliografía.

1. Hoyle, G., ed. *High Speed Steels*. 1988, Ed. Butterworth & Co.
2. Zhu, Q., et al., *In-situ investigation of oxidation behaviour in high-speed steel roll material under dry and humid atmospheres*. Corrosion Science, 2010. **52**(8): p. 2707-2715.
3. Kim, H.H., J.W. Lim, and J.J. Lee, *Oxidation behavior of high-speed steels in dry and wet atmospheres*. Isij International, 2003. **43**(12): p. 1983-1988.
4. Schlieper, G. and F. Thummler, *High-strength heat-treatable sintered steels containing manganese, chromium, vanadium and molybdenum*. Powder Metallurgy International, 1979. **11**(4): p. 172-179.
5. Albanomu, L. F. Thummler, and G. Zapf, *High-strength sintered iron-based alloys by using transition-metal carbides*. Powder Metallurgy, 1973. **16**(32): p. 236-256.
6. Martínez-Villafañe, A., et al., *The effect of Nd and Pr on the oxidation behavior of a Fe-13Cr alloy*. Scripta Materialia, 2002. **46**(2): p. 127-130.
7. Gómez, B., A. Jiménez-Suarez, and E. Gordo, *Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 360-366.
8. Zhu, Q., et al., *Three dimensional microstructure study of oxide scale formed on a high-speed steel by means of SEM, FIB and TEM*. Corrosion Science, 2011. **53**(11): p. 3603-3611.
9. Basu, S.N. and V.K. Sarin, *Oxidation behavior of WC-Co*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **209**(1-2): p. 206-212.
10. Aristizabal, M., et al., *Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2754-2760.
11. Lofaj, F. and Y.S. Kaganovskii, *Kinetics of WC-Co oxidation accompanied by swelling*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(7): p. 1811-1817.



Capítulo 7

Estrategias para el afino de la microestructura

7.1	Spark Plasma Sintering (SPS).	157
7.2	Molienda mecánica.	160
7.2.1	Agente de Control del Proceso (PCA).	160
7.2.2	Influencia de la velocidad de molienda.	161
7.2.3	Influencia del tiempo de molienda.	168
7.3	Conclusiones parciales.	174
7.4	Bibliografía.	175

Uno de los objetivos en el procesamiento de materiales compuestos es la buena dispersión del refuerzo y la obtención de microestructuras finas y homogéneas. En este trabajo se han intentado buscar alternativas en el procesamiento para conseguir obtener una microestructura más fina que la obtenida por la vía convencional en la que las partículas de TiCN se encuentren dispersas en la matriz de acero rápido. Las dos vías que se han estudiado son la consolidación de los polvos mediante Spark Plasma Sintering (SPS) y la mezcla de polvos mediante molienda mecánica.

A continuación se presentan los resultados más importantes en el procesamiento del cermet M2/TiCN mediante estas técnicas.

7.1 Spark Plasma Sintering (SPS).

La técnica SPS ha sido elegida como una vía alternativa a la ruta pulvimetalúrgica convencional (CPS) principalmente por dos razones: 1) la aplicación simultánea de presión y corriente durante la sinterización permite evitar la etapa de compactación y 2) la rapidez del proceso evita el engrosamiento y aglomeración de las partículas de refuerzo.

Las piezas han sido sinterizadas a 1100 °C aplicando una presión de 60 MPa a partir de 600 °C, con una meseta de 10 minutos y una velocidad de calentamiento de 100 °C/min. Estas condiciones de sinterización han sido elegidas tras un estudio preliminar de los parámetros de sinterización [1]. Las microestructuras del cermet M2/TiCN con 0; 0,5 y 1,0 %C sinterizadas mediante SPS se muestran en la Figura 7.1.

Las partículas de TiCN muestran un tamaño y disposición similar a las de los cermets obtenidos mediante la ruta pulvimetalúrgica convencional, lo que indica que las diferencias principales entre el procesamiento mediante CPS o SPS se encuentran en la matriz metálica. La diferencia que muestran es que los carburos de los elementos de aleación en las muestra con 0 y 1%C se encuentran en la matriz mientras que en el cermet con 0,5 %C, prácticamente no hay carburos precipitados.

Al analizar la composición de los cermets procesados mediante SPS mediante DRX (Figura 7.2) se observa que, aunque el enfriamiento ha sido más rápido que en las piezas sinterizadas de manera convencional, ninguna de ellas muestra austenita en el difractograma en el que solo se aprecian los picos correspondientes a TiCN y a la ferrita.

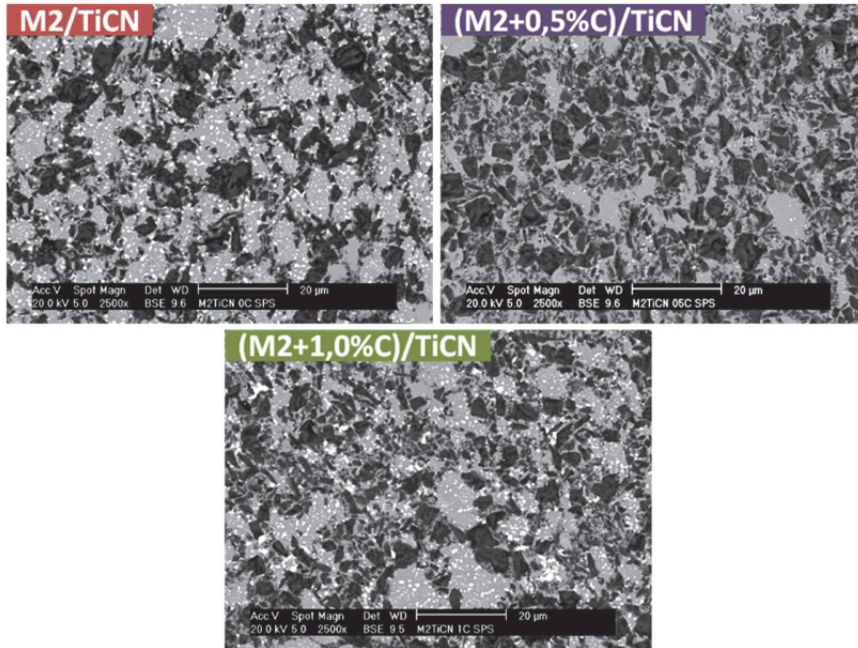


Figura 7.1. Microestructuras de las piezas de $(M2+x\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,5$ y $1,0$ sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering.

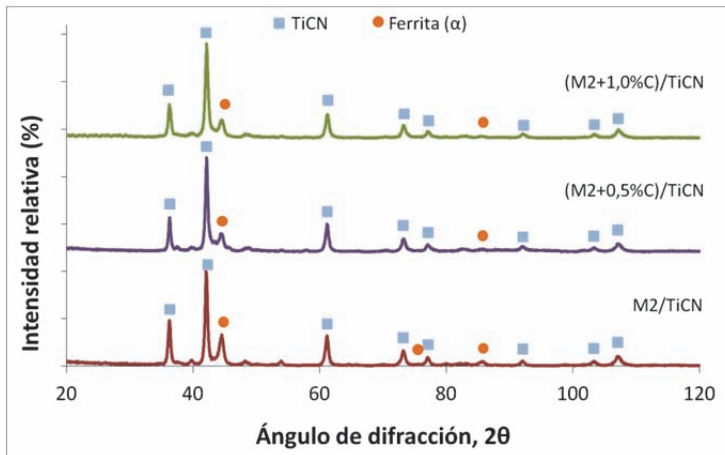


Figura 7.2. Análisis mediante difracción de rayos X de $(M2+x\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,5$ y 1 sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering.

Estas diferencias se deben a la rápida consolidación de polvos que se alcanza en SPS esta técnica de procesado, que no permite que se alcancen la temperatura ni el tiempo suficiente para que se produzca el mecanismo completo de sinterización de disolución y reprecipitación de carburos. Esto da lugar a:

- Los carburos se encuentran en la matriz metálica y no alrededor de las partículas de TiCN.
- Los elementos de aleación no estabilizan la austenita.

En la Figura 7.3 y Figura 7.4 se comparan los valores de densidad y dureza de los cermets sinterizados mediante SPS y mediante la ruta pulvimetalúrgica convencional (CPS). Se observa una superioridad de los cermets procesados mediante CPS que han alcanzado el mecanismo de sinterización propuesto en el capítulo 5.

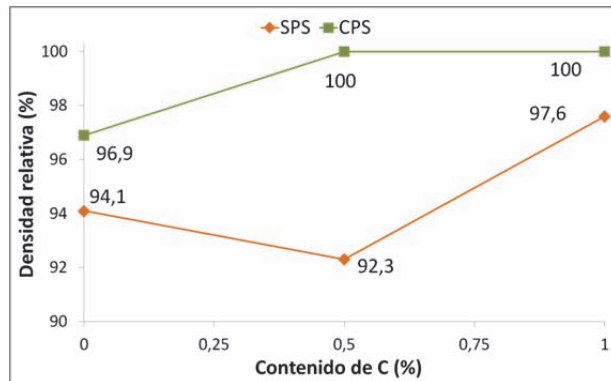


Figura 7.3. Comparación de los valores de densidad relativa de las piezas de $(M2+X\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,5$ y 1 sinterizadas mediante la ruta pulvimetalúrgica convencional (CPS) y Spark Plasma Sintering (SPS).

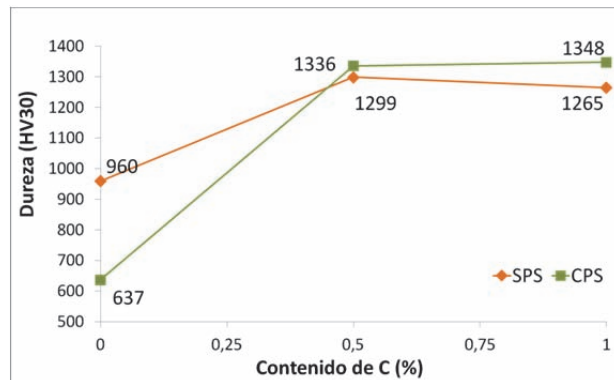


Figura 7.4. Comparación de los valores de dureza Vickers de las piezas de $(M2+X\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,5$ y 1 sinterizadas mediante la ruta pulvimetalúrgica convencional (CPS) y Spark Plasma Sintering (SPS).

7.2 Molienda mecánica.

7.2.1 Agente de Control del Proceso (PCA).

Por lo general, en la molienda mecánica de cermets y metal duro se utiliza como Agente Controlador del Proceso (PCA) etanol y además, en algunos casos, se añade un ligante orgánico como el polietilenglicol (PEG) [2, 3].

En este apartado se muestran los resultados del estudio de molienda utilizando etanol como PCA y etanol más PEG como ligante orgánico.

La finalidad del uso de ligantes orgánicos es crear una interacción entre las partículas para equilibrar los procesos típicos durante la molienda, por lo que en un principio cabe esperar que al añadir PEG además de etanol la distribución de tamaños de partícula aumente. Sin embargo, al observar la distribución de tamaños de partícula tras la molienda utilizando etanol o etanol+PEG, Figura 7.5, se observa que los polvos tras la molienda con etanol+PEG presentan una mayor fracción de volumen de partículas más pequeñas. Este comportamiento también se ha observado en otros trabajos [3] y se debe a que el PEG inhibe los procesos de soldadura provocando un balance los procesos de fractura y soldadura, lo que conlleva una disminución del tamaño de partícula [4].

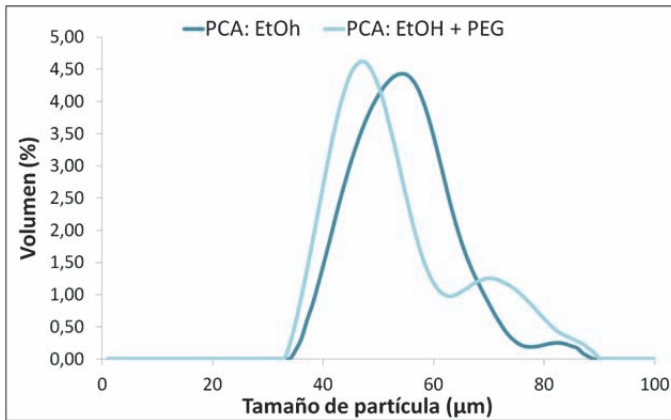


Figura 7.5. Distribución del tamaño de partícula del polvo M2/TiCN (50% vol.) tras la molienda mecánica a 400 rpm durante 6 horas utilizando como PCA: Etanol y Etanol + 2%PEG.

El tamaño del polvo se refleja en el afinamiento de la microestructura de la pieza que se ha consolidado a partir de polvos molidos con etanol + PEG como PCA (Figura 7.6). Además, la adición de PEG también incrementa los valores de densidad y dureza (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Valores de densidad y dureza de M2/TiCN de las piezas sinterizadas a partir de polvos molidos utilizando como PCA: Etanol y Etanol + 2%PEG.

PCA	Dureza (HV30)	Densidad (g/cm3)
EtOH	242	6,53
EtOH + PEG	657	6,92

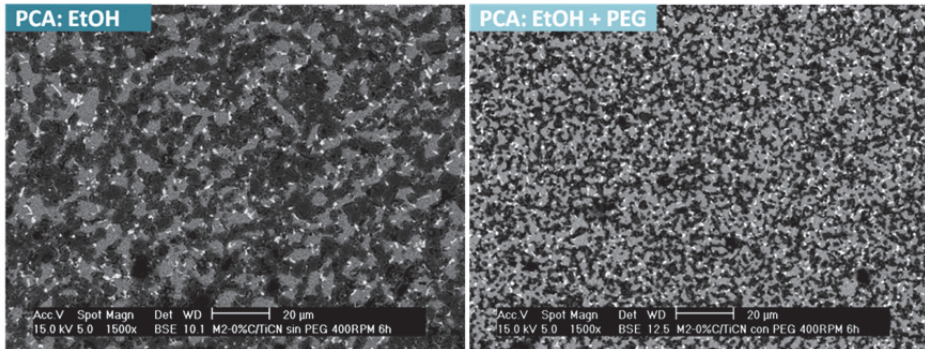


Figura 7.6. Microestructura de M2/TiCN de las piezas sinterizadas a partir de polvos molidos utilizando como PCA: Etanol y Etanol + 2%PEG.

7.2.2 Influencia de la velocidad de molienda.

A la vista de los resultados obtenidos se ha llevado a cabo la molienda mecánica de la mezcla M2/TiCN utilizando como PCA etanol + 2% PEG durante 6 horas. Con el fin de estudiar la influencia de la velocidad en la molienda se han utilizado diferentes velocidades: 100, 200, 300 y 400 rpm.

El análisis de la distribución del tamaño de partícula tras la molienda mecánica es un parámetro de control de los procesos de soldadura y fractura ocurridos durante la misma. En la Figura 7.7 se muestra la distribución de tamaño de partícula en las mezclas obtenidas mediante molienda mecánica a diferentes velocidades y se compara con la del polvo tras la mezcla convencional.

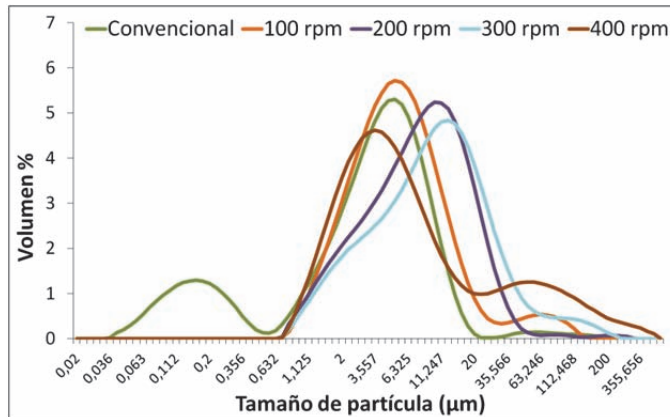


Figura 7.7. Distribución del tamaño de partícula del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

En la curva correspondiente a la mezcla de polvos realizada de manera convencional se distinguen dos campanas de distribución de tamaño de partícula correspondientes a los dos tipos de polvo presentes en la mezcla: las partículas de refuerzo de TiCN de menor tamaño ($D_{50} = 4,6 \mu\text{m}$) y las partículas de acero rápido de mayor tamaño ($D_{50} = 8,1 \mu\text{m}$). Mientras que en las curvas de la mezcla de polvos obtenidas por molienda mecánica solo

se observa una distribución de tamaño de partícula, lo que indica que en la molienda las partículas de refuerzo y las partículas metálicas presentan una mezcla más eficaz.

Además, se observa que la distribución de tamaño en la mezcla de 100 rpm es similar a la del polvo tras la mezcla convencional. El aumento de la velocidad a 200 y 300 rpm desplaza las curvas de distribución hacia mayores tamaños, mientras que si la velocidad se incrementa a 400 rpm la curva se desplaza hacia la izquierda de la gráfica.

Al analizar el tamaño de partícula por intervalos de tamaños (Figura 7.8) se observa que al aumentar la velocidad de molienda hasta 300 rpm aumenta el porcentaje de partículas grandes (8-20 μm y $>20\mu\text{m}$) y disminuye el porcentaje de partículas pequeñas ($< 2\mu\text{m}$ y 2-8 μm). Sin embargo esta tendencia cambia en los polvos tras la molienda realizada a 400 rpm.

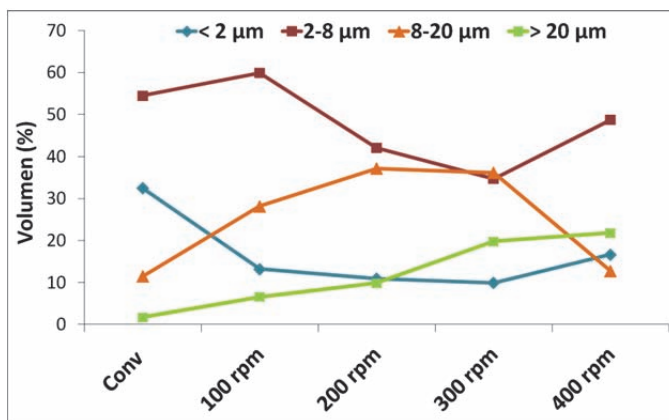


Figura 7.8. Variación del tamaño de partícula por intervalos de tamaño del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

Atendiendo a los procesos de soldadura y fractura sufridos por las partículas de una mezcla dúctil-frágil en la molienda mecánica, Figura 7.9 [5], se podría pensar que en las mezclas de 200 y 300 rpm predomina el proceso de soldadura mientras que en la mezcla a 400 rpm predomina la fractura. Este comportamiento se confirma al observar la microestructura de los polvos mostrada en la Figura 7.10.

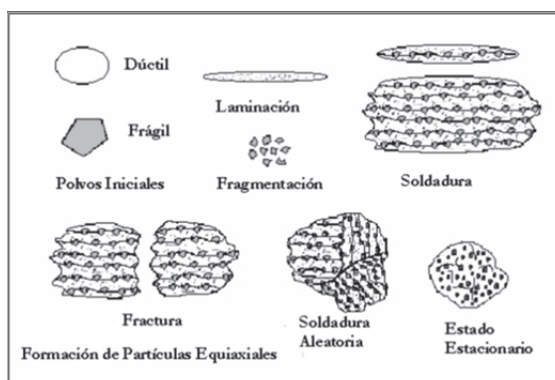


Figura 7.9. Etapas ocurridas durante la molienda mecánica en un sistema dúctil-frágil [5].

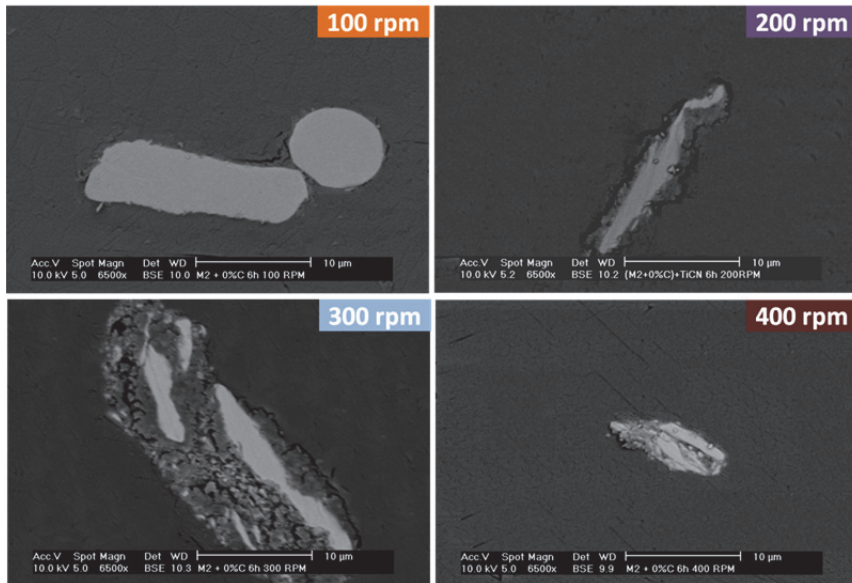


Figura 7.10. Microestructura de las partículas de polvo tras molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

La microestructura de las partículas de la mezcla de 100 rpm muestra las partículas de acero ligeramente deformadas y no se observa interacción con las partículas de TiCN. Al aumentar la velocidad de molienda a 200 rpm las partículas de acero se deforman y las de TiCN se sitúan alrededor. En la mezcla a 300 rpm se observa que ha comenzado la soldadura y en la partícula se aprecia cómo se han unido las partículas deformadas de acero y las de TiCN. Al aumentar la velocidad de molienda a 400 rpm las partículas son más pequeñas y se observa una microestructura con una mezcla de fases.

En la Figura 7.11 se muestran los difractogramas de las mezclas y los de los polvos de partida de M2 y TiCN. El difractograma del polvo de partida de TiCN muestra únicamente los picos correspondientes a ese compuesto. El difractograma del polvo de partida de acero rápido M2 muestra los picos correspondientes a la fase ferrita (Fe- α) y a la fase austenita (Fe- γ). La presencia de la fase austenita en el polvo de M2 se debe al rápido enfriamiento sufrido por el acero durante el proceso de obtención del polvo, atomización en gas, que retiene disueltos los elementos de aleación (W, Mo, Cr, V).

El difractograma correspondiente a los polvos tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica realizada a 100 y 200 rpm muestran las mismas fases que los polvos de partida, TiCN, ferrita (Fe- α) y fase austenita (Fe- γ). Sin embargo en los difractogramas de los polvos molidos a velocidad superior, 300 y 400 rpm, no aparece la fase austenita (Fe- γ).

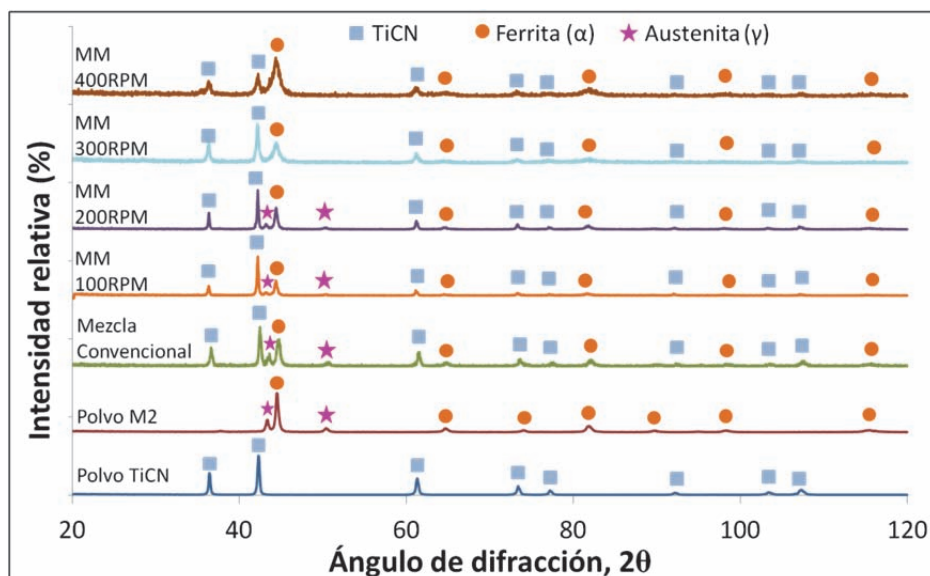


Figura 7.11. Análisis mediante difracción de rayos X de los polvos de partida, M2 y TiCN, y del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

En los difractogramas también se observa el ensanchamiento de los picos de ferrita y TiCN que puede deberse a una disminución del tamaño cristalino (TDC) de las fases. Para confirmarlo en la Figura 7.12 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de dominio cristalino (TDC) y las microdeformaciones en las partículas de polvo tras la molienda y se compara con los resultados de las partículas tras la mezcla convencional.

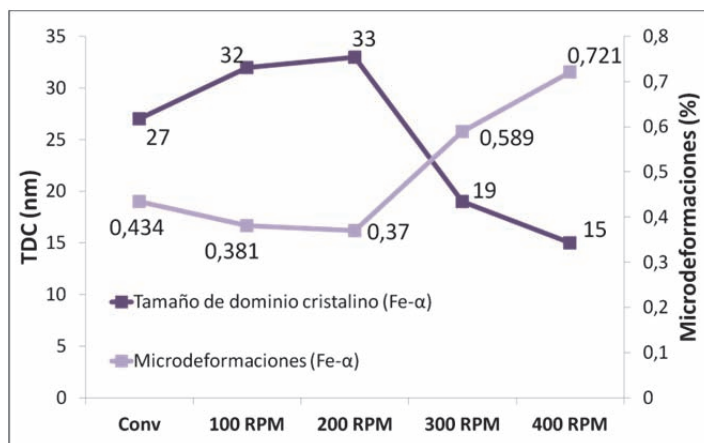


Figura 7.12. Tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones en las partículas de TiCN y Fe-α tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

Al comparar los resultados de DRX y del análisis del TDC de las mezclas realizadas mediante molienda mecánica con la mezcla convencional se pueden distinguir dos comportamientos:

- Molienda mecánica a baja velocidad (100 y 200 rpm): Aparecen las mismas fases presentes en los polvos de partida, TiCN, ferrita (Fe- α) y austenita (Fe- γ), y aumenta el tamaño de dominio cristalino (TDC) de la ferrita respecto al de la mezcla convencional.
- Molienda mecánica a alta velocidad (300 y 400 rpm): Desaparece la fase austenita (Fe- γ), y disminuye el TDC de la ferrita respecto al de la mezcla convencional.

Este diferente comportamiento en las moliendas realizadas a baja velocidad (100 y 200 rpm) y alta velocidad (300 y 400 rpm) se puede explicar por la variación de temperatura durante la molienda. De toda la energía producida durante la molienda, una parte es absorbida por la mezcla de polvos y el resto de la energía se transforma en calor. Esta energía disipada por colisión aumenta exponencialmente al aumentar la velocidad de molienda (Figura 7.13) [6].

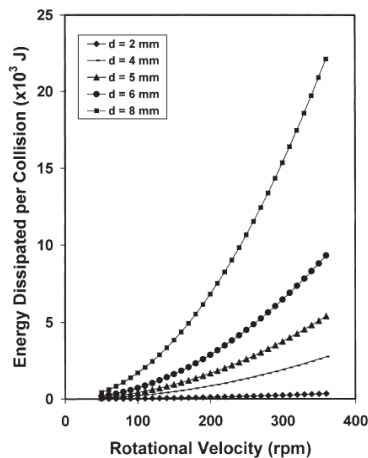


Figura 7.13. Energía disipada por colisión en relación con la velocidad de molienda [6].

Al aumentar la velocidad de molienda aumenta la temperatura dentro de la vasija. Este aumento de la temperatura puede favorecer los procesos de difusión disminuyendo el número de dislocaciones y defectos. [6].

Es posible que en las moliendas realizadas a 100 y 200 rpm se haya producido un equilibrio entre el aumento de la temperatura y la concentración de defectos que haya provocado la recuperación del material. Por esta razón, aumenta el TDC y disminuyen las microdeformaciones en el polvo.

En las moliendas realizadas a velocidades superiores, 300 y 400 rpm, que aportan mayor energía, se produce la disminución del TDC y un aumento de las microdeformaciones. Además este aumento de la energía en forma de calor favorece la transformación alotrópica de austenita en ferrita, $\gamma \rightarrow \alpha$.

La transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ se produce porque el aumento de la temperatura en el interior de la vasija favorece la difusión de los elementos de aleación hacia fuera de la red de la austenita desestabilizándola y permitiendo su transformación. Además esta

transformación está favorecida por la naturaleza alfégena de los elementos de aleación del acero rápido.

Al aumentar la velocidad de molienda no solo se produce la disminución del TDC, sino que también se produce un endurecimiento del polvo por deformación plástica que se traduce en una disminución de la densidad en verde tras la compactación (Figura 7.14). Solo en aquellos polvos que han sido sometidos a molienda mecánica a 100 rpm la densidad en verde es ligeramente superior a la de los compactos de polvos obtenidos mediante mezcla convencional. Esto se produce por la recuperación anteriormente mencionada y por la pequeña deformación que sufren los polvos en la molienda.

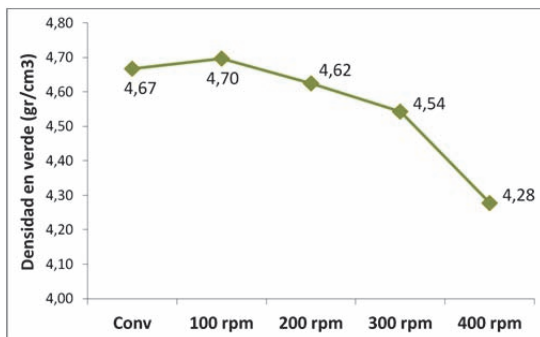


Figura 7.14. Densidad en verde tras la compactación a 750 MPa de los polvos de M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

Todo lo estudiado anteriormente se refleja en la microestructura y las propiedades del cermet tras la sinterización. En la Figura 7.15 se observan las microestructuras de los cermets sinterizados a partir de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica y mezcla convencional.

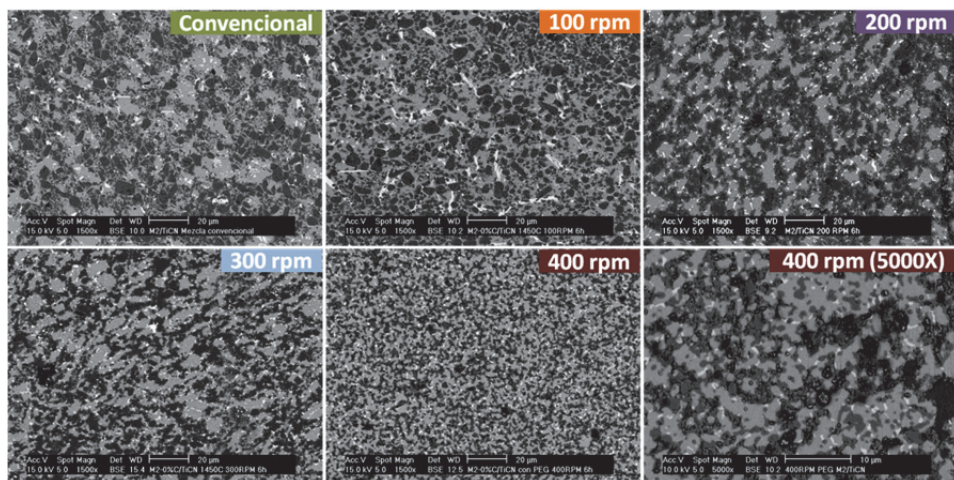


Figura 7.15. Microestructuras obtenidas mediante SEM de las piezas sinterizadas de M2/TiCN utilizando la mezcla de polvo obtenida tras la mezcla convencional y tras molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm, se incluye la imagen de esta última pieza a mayores aumentos.

La microestructura de los cermets procesados a partir de polvos de molienda presenta un menor tamaño de las partículas de TiCN. La pieza procesada a partir de polvos de molienda de 400 rpm muestra el menor tamaño de partículas de refuerzo y la distribución de partículas más homogénea, sin embargo como se muestra en la imagen realizada a mayores aumentos no hay buena unión entre las fases y se observan poros. Lo cual se refleja en las propiedades de densidad y dureza de la pieza final (Figura 7.16).

Al comparar los valores de dureza y densidad relativa de los cermets obtenidos a partir de polvos de molienda mecánica con el de polvos de mezcla convencional se observa que solo cuando se ha realizado la molienda mecánica a 200 rpm se ha conseguido mejorar ambas propiedades con respecto al cermet procesado a partir de polvos de mezcla convencional.

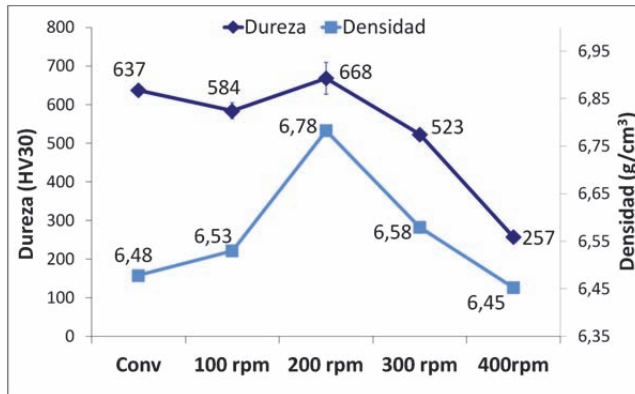


Figura 7.16. Valores de densidad y dureza en las piezas sinterizadas de M2/TiCN utilizando la mezcla de polvo obtenida tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

Para explicar los valores de densidad y dureza obtenidos se ha analizado el contenido de oxígeno y carbono en los polvos tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica y los resultados se muestran en la Figura 7.17.

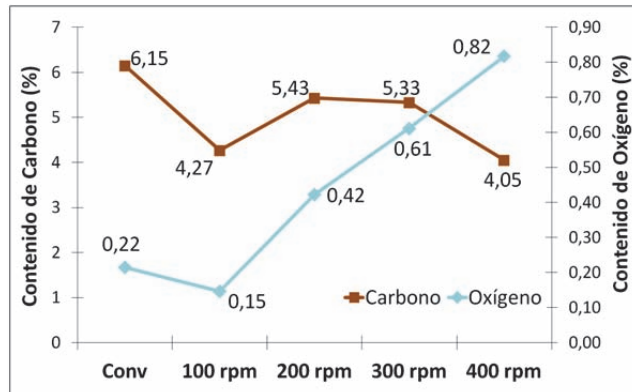
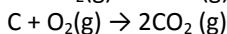
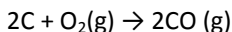


Figura 7.17. Contenido de C y O en el polvo de M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6 horas a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

La cantidad de oxígeno en los polvos de molienda mecánica aumenta a medida que aumenta la velocidad de molienda. Esto se debe a que durante los procesos de soldadura y fractura aumenta la superficie específica de los polvos expuestos a oxidación.

El contenido de carbono no disminuye al aumentar el contenido de oxígeno en la mezcla de polvos. Sería lógico pensar que el C siguiera la misma tendencia que el O₂ debido a que éste reacciona con el C presente en el polvo formando CO (g) o CO₂ (g), según las reacciones:



Es posible que la presencia del ligante orgánico PEG en los polvos tras la molienda altere los resultados del análisis del contenido de C de las mezclas de 200 y 300 rpm.

El contenido de C en los polvos obtenidos mediante molienda a 400 rpm sí muestra una disminución en el contenido de C junto con el aumento del contenido de O₂. Tanto la pérdida de C como el aumento del contenido de O₂ en los polvos son los responsables de las propiedades del cermet sinterizado.

El oxígeno forma una capa de óxido de hierro en la superficie de las partículas de acero que dificulta la compactación del polvo e impide alcanzar alta densificación. Además el oxígeno reaccionará con el carbono disminuyendo su porcentaje. La disminución del contenido de carbono conlleva la disminución de la dureza porque modifica la estequiometría del TiCN, la formación de carburos y eleva la temperatura de liquidus y solidus.

7.2.3 Influencia del tiempo de molienda.

En la Figura 7.18 se muestra la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda. En primer lugar se observa que, al igual que ocurría en la serie de velocidad, solo la mezcla de polvos obtenida mediante mezcla convencional muestra dos distribuciones de tamaño, mientras que los polvos obtenidos mediante molienda mecánica muestran una sola distribución, lo que indica que en la molienda las partículas de refuerzo y las partículas metálicas interaccionan entre sí.

En la Figura 7.19 se observa que al aumentar el tiempo de molienda aumenta el porcentaje de volumen de partículas de pequeño tamaño (menores de 8 μm) y disminuye el porcentaje de volumen de partículas de mayor tamaño (> 8 μm). Es decir, al aumentar el tiempo de molienda predominan los procesos de fractura.

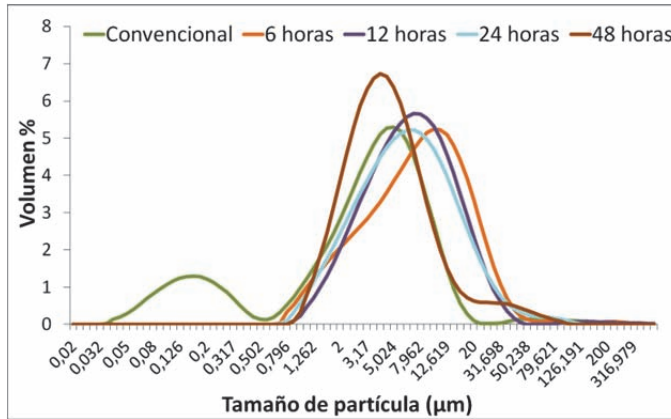


Figura 7.18. Distribución del tamaño de partícula del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

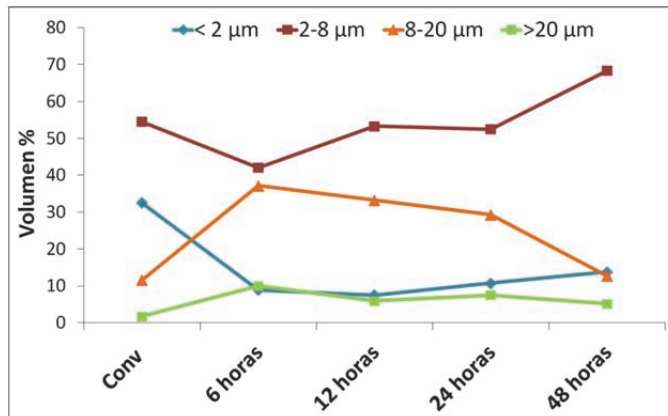


Figura 7.19. Variación del tamaño de partícula por intervalos de tamaño del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

En la Figura 7.20 se muestran las microestructuras de los polvos tras las moliendas a 6, 12, 24 y 48 horas. A 6 horas de molienda se observa que las partículas más dúctiles se han deformado mientras que las más frágiles se han fragmentado adhiriéndose en el borde de las partículas de acero.

Al aumentar el tiempo de molienda a 12 horas se observa que las pequeñas partículas de acero comienzan a soldarse. A las 24 horas de molienda parece que se ha producido un mecanismo de fractura de las partículas formadas por soldadura y, para finalizar, las partículas de 48 horas de molienda, en las que se muestra una estructura más homogénea ya donde es difícil diferenciar unas fases de otras.

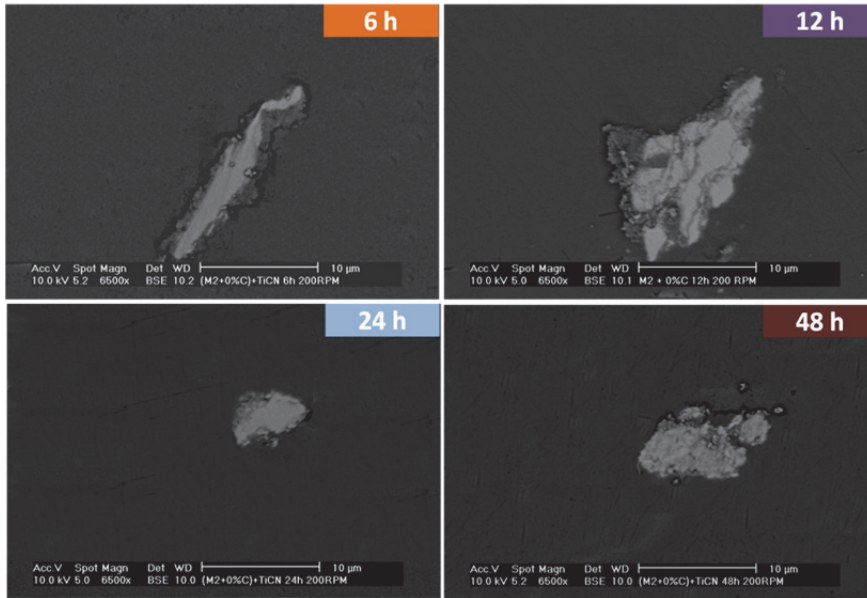


Figura 7.20. Microestructura de las partículas de polvo tras molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

En la Figura 7.21 se muestran los difractogramas de los polvos tras la molienda a diferentes tiempos y se compara con el difractograma de partida. En la Figura 7.22 se muestra el TDC y las microdeformaciones calculados a partir de los difractogramas.

Como se ha observado en otros trabajos [7], el aumento del tiempo de molienda supone la disminución del TDC hasta que en el polvo obtenido tras 48 horas de molienda se alcanza el TDC crítico o menor establecido para el Fe, 8 nm. A partir de este TDC crítico no es posible la disminución del TDC debido a que el pequeño tamaño de los cristales supone una limitación para el movimiento de las dislocaciones.

A partir de 6 horas de molienda la temperatura alcanzada en el interior de la vasija es suficiente para que se produzca la transformación alotrópica de austenita en ferrita, $\gamma \rightarrow \alpha$, al igual que se ha explicado en el apartado anterior.

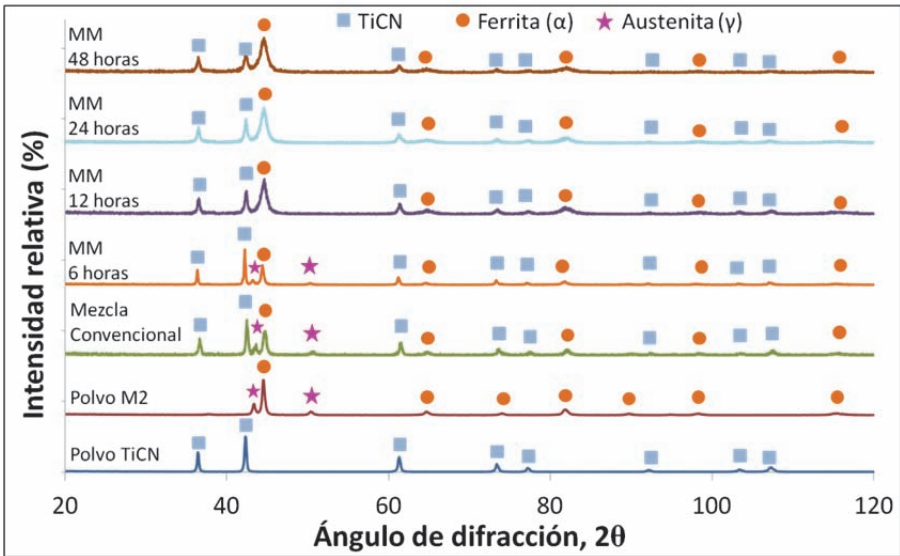


Figura 7.21. Análisis mediante difracción de rayos X de los polvos de partida, M2 y TiCN, y del polvo M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

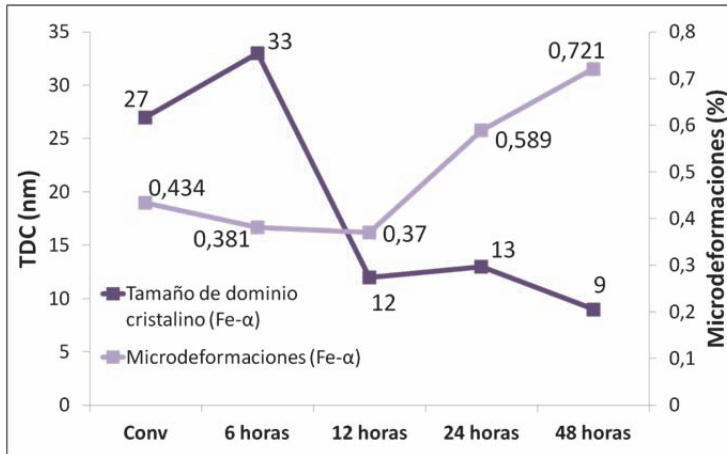
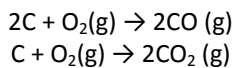


Figura 7.22. Tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones en las partículas de TiCN y Fe- α tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

Al aumentar el tiempo de molienda también aumenta el contenido de oxígeno en el polvo, pero además se produce la disminución del contenido de carbono, Figura 7.23, porque este se combina con el oxígeno y forman CO (g) o CO₂ (g), según las reacciones:



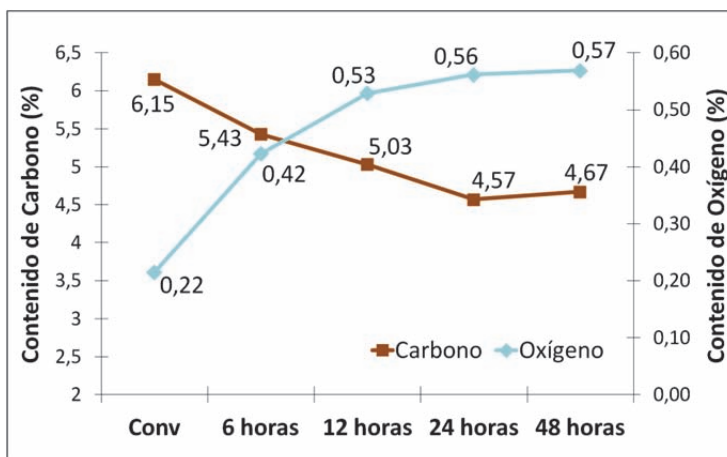


Figura 7.23. Contenido de C y O en el polvo de M2/TiCN tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

Aunque al aumentar el tiempo de molienda se obtienen microestructuras más finas y homogéneas (Figura 7.25). Como ya se ha explicado la presencia de óxido de hierro en la superficie de las partículas dificulta la etapa de compactación. Además un aumento del contenido en oxígeno conlleva una disminución del contenido de carbono lo que se refleja en una disminución de la dureza Figura 7.25.

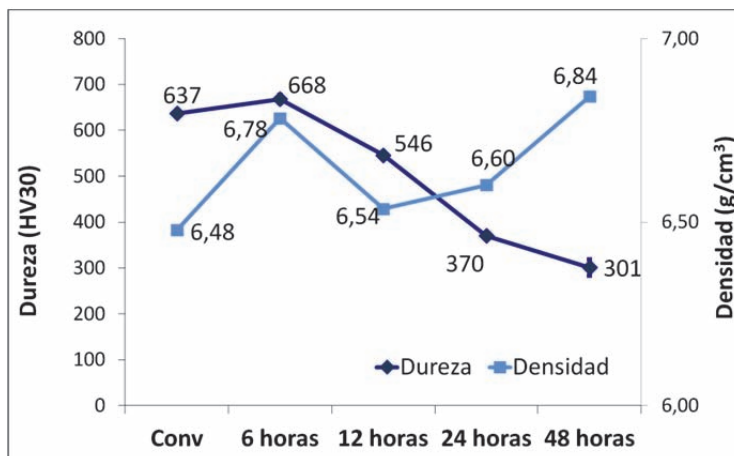


Figura 7.24. Valores de densidad y dureza en las piezas sinterizadas de M2/TiCN utilizando la mezcla de polvo obtenida tras la mezcla convencional y tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm.

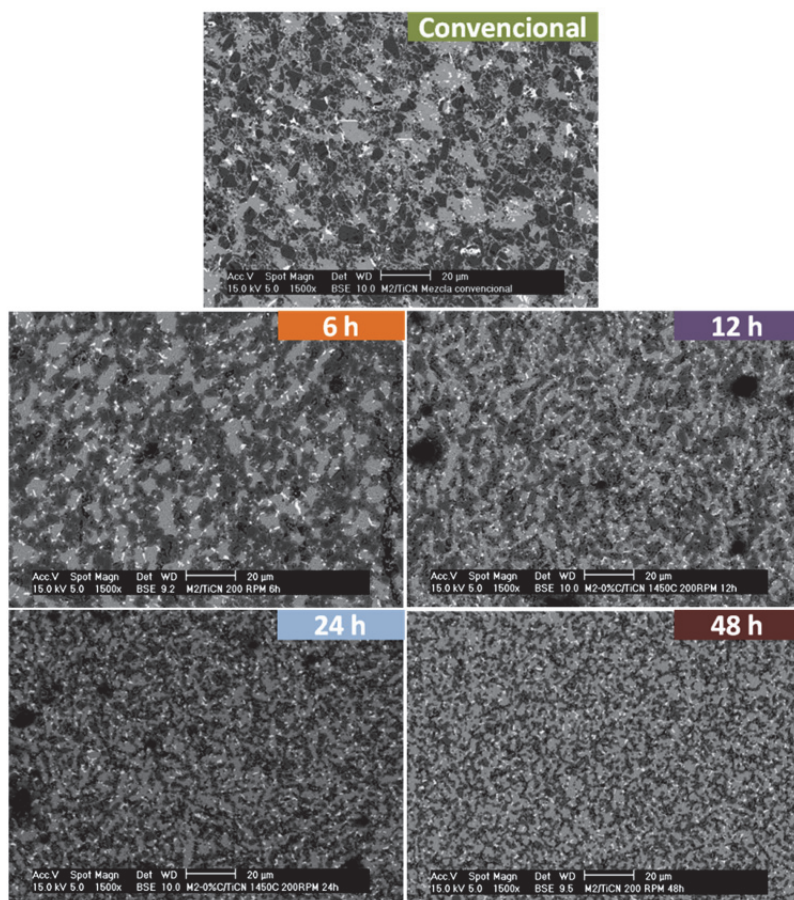


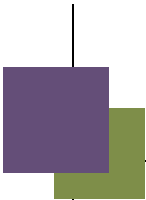
Figura 7.25. Microestructuras obtenidas mediante SEM de las piezas sinterizadas de M2/TiCN utilizando la mezcla de polvo obtenida tras la molienda mecánica durante 6, 12, 24 y 48 horas a 200 rpm y tras mezcla convencional.

7.3 Conclusiones parciales.

- El procesamiento del cermet M2/TiCN mediante la técnica SPS no ha permitido alcanzar los objetivos de afino de la microestructura. Además esta técnica no permite que se complete el mecanismo de sinterización necesario para la densificación de la muestra.
- Al sustituir la etapa de mezcla convencional por molienda mecánica se ha conseguido afinar la microestructura del cermet M2/TiCN y, además, se han obtenido unos valores de densidad y dureza ligeramente superiores. Las condiciones con las que se ha conseguido han sido 200 rpm y 6 horas de molienda.
- Al aumentar la velocidad o el tiempo de molienda se consiguen microestructuras más finas pero no se alcanzan las propiedades deseadas debido al aumento de la temperatura en el interior de la vasija que provoca grandes deformaciones del polvo, además de variaciones en el contenido de oxígeno y carbono que influyen en la microestructura final.
- Las consecuencias son una disminución de la densidad en verde por el endurecimiento del polvo y una disminución de la densidad y dureza de las piezas sinterizadas.

7.4 Bibliografía.

1. Alvaredo P., G.E., Vanmeensel K., Van der Biest O. *Manufacturing of Fe-based MMC's by Spark Plasma Sintering (SPS)*. in *Proceedings of 17º Plansee Seminar*. 2009. Reutte (Austria).
2. Zhang S., L.G.Q., *Effect of the green state on the sintering of Ti(C,N)-based cermets*. Journal of Materials Processing Technology, 1995. **54**: p. 29-33.
3. Kim, J.-G., et al., *Effect of polyethylene glycol on the microstructure and PTCR characteristics of n-BaTiO3 ceramics*. Ceramics International, 2004. **30**(8): p. 2223-2227.
4. Zhang, Y.F., L. Lu, and S.M. Yap, *Prediction of the amount of PCA for mechanical milling*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **89–90**(0): p. 260-265.
5. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **342**(1–2): p. 131-143.
6. Suryanarayana, C., ed. *Mechanical Alloying and Milling*. ed. M. Engineering. 2004, Marcel Dekker: New York.
7. Mohamed, F.A. and Y. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **354**(1–2): p. 133-139.



Capítulo 8

Conclusiones finales

8.1	Conclusiones.....	179
8.2	Conclusions.....	182

8.1 Conclusiones.

En la presente tesis doctoral se ha realizado un estudio de materiales tipo cermet con matriz Fe que abarca desde el análisis de la influencia de la composición de la matriz en parámetros clave de la sinterización en fase líquida, como la mojabilidad o la temperatura de formación de la fase líquida, hasta la búsqueda de estrategias en el procesado para conseguir microestructuras finas y homogéneas. Así, el trabajo sienta las bases para futuros desarrollos en cermets de matriz Fe y para conocer la viabilidad de estos materiales para ser utilizados en la fabricación de herramientas de corte en comparación con otros materiales comerciales.

Las conclusiones finales extraídas de los resultados presentados se dividen en cuatro grupos, que coinciden con los objetivos propuestos:

- Influencia de la composición de la matriz en la microestructura y propiedades del material final.
- Mecanismos de sinterización de los cermets y la formación de las microestructuras que permiten relacionar la composición y microestructura con las propiedades finales del material.
- Comportamiento frente a oxidación del material tanto en estado sinterizado como tratado térmicamente. Y su comparación materiales comerciales utilizados en la industria de la fabricación de herramientas de corte.
- Microestructuras finas y homogéneas con buena dispersión de las partículas cerámicas.

Conclusiones relativas a la influencia de la composición de la matriz.

- La presencia de elementos de aleación como el Cr y compuestos como Mo_2C y WC en la matriz Fe mejoran la mojabilidad de la fase líquida sobre el sustrato de TiCN disminuyendo el ángulo de contacto entre las fases, lo cual se refleja en altos valores de densidad y dureza alcanzados por los cermets con matriz acero inoxidable y acero rápido, los cuales cuentan en su composición con Cr y W, Mo y Cr, respectivamente.
- El aumento del contenido de carbono disminuye la temperatura de solidus y liquidus, y aumenta el intervalo de temperatura entre ambas, para todos los sistemas estudiados. Este hecho favorece la sinterabilidad del cermet y aumenta su densidad y dureza.
- El aumento del contenido en C en la matriz disminuye la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ y aumenta la temperatura de transformación magnética o temperatura de Curie.
- El porcentaje de carbono presente en la matriz es el responsable de los cambios en la composición del refuerzo de TiCN durante la sinterización. La menor variación en la composición del refuerzo se obtiene en aquellos cermets que

contienen un 0,5 %C, siendo este contenido de C en la matriz el que equilibra la actividad de C en matriz y refuerzo.

- Los valores de tenacidad a fractura del cermet con matriz acero rápido también se ven afectados por el contenido de C, siendo mayores para mayores contenidos en C. Es decir, la dureza y la tenacidad de estos materiales varía en el mismo sentido. Este comportamiento se atribuye a la mayor densidad y mejor distribución de las partículas de refuerzo en la microestructura

Conclusiones relativas a los mecanismos de sinterización.

- Durante la sinterización de los cermets con matriz acero inoxidable y con matriz acero rápido se produce la disolución parcial de las partículas de TiCN y su posterior reprecipitación. Este mecanismo de disolución-reprecipitación es el responsable de la variación en la composición de las partículas de TiCN, que influye en gran medida en las propiedades de los materiales.
- En el caso del cermet con matriz M2 se ha identificado la sinterización en fase líquida como principal mecanismo que permite la densificación de los materiales. Además, se han identificado variaciones en el mecanismo principal de sinterización en función del contenido en C debidas a la disminución de la temperatura de liquidus y solidus al aumentar su porcentaje. Las consecuencias al aumentar el contenido en C son: 1) Microestructuras más homogéneas, con partículas de refuerzo mejor distribuidas en la matriz de acero; 2) cambios en la posición de los carburos de los elementos de aleación del acero rápido, que precipitan alrededor de las partículas de TiCN formando una intercara; 3) presencia de un *rim* formado por la solución sólida (Ti, M)(C, N) alrededor de las partículas de TiCN; 4) cambios en las fases presentes a temperatura ambiente, apareciendo mayor cantidad de martensita y la presencia de austenita retenida.
- Los resultados en la medida de las propiedades magnéticas reflejan la microestructura de los cermets. Así el mayor valor de saturación magnética se alcanza para el cermet con mayor porcentaje de fase ferromagnética, el cermet sin C. Mientras que el mayor valor de campo coercitivo se alcanza en el cermet con C reflejo de su microestructura homogénea y la buena dispersión de las partículas de refuerzo.

Conclusiones relativas a los tratamientos térmicos y comportamiento frente a oxidación.

- De las condiciones de tratamiento térmico estudiadas para el cermet M2/TiCN, el mayor aumento de dureza se alcanza cuando se realiza la austenización a 1200 °C y doble revenido a 560 °C. El tratamiento térmico provoca cambios microestructurales, principalmente reflejados en la reducción de cantidad de carburos con respecto al estado sinterizado.

- El estudio del comportamiento frente a oxidación de este cermet tanto en estado sinterizado como tras ser sometido a tratamiento térmico ha revelado una mayor estabilidad del cermet sinterizado, consecuencia de los cambios microestructurales.
- La alta resistencia a la oxidación del cermet M2/TiCN se da gracias a la formación de una capa protectora de TiO_2 y TiFeO_3 .
- La diferente microestructura del cermet tratado térmicamente respecto al estado sinterizado le proporciona menor estabilidad frente a la oxidación provocando la volatilización de óxidos de W y Mo que dificultan la formación de la capa protectora.
- Al comparar el comportamiento frente a oxidación del cermet (M2+0,5%C)/TiCN con la de dos materiales comerciales utilizados para la fabricación de herramientas de corte, acero rápido y carburo cementado, se observa una clara superioridad del cermet. Los materiales comerciales sufren oxidación catastrófica promovida por los óxidos volátiles.

Conclusiones relativas al afino de la microestructura

- Las ventajas en el procesado de materiales mediante Spark Plasma Sintering radican en las altas velocidades de calentamiento y enfriamiento gracias a las cuales se inhibe el engrosamiento de la microestructura, junto con una disminución de la temperatura de sinterización, por la forma en la que los compactos se calientan. Sin embargo el procesado del cermet M2/TiCN mediante esta técnica no es aconsejable porque no permite que se complete el mecanismo de sinterización alcanzado en la sinterización convencional.
- Al sustituir la etapa de mezcla convencional por molienda mecánica se ha conseguido afinar la microestructura del cermet M2/TiCN y, además, se han obtenido unos valores de densidad y dureza ligeramente superiores. Las condiciones con las que se ha conseguido han sido 200 rpm y 6 horas de molienda.
- Al aumentar la velocidad o el tiempo de molienda se consiguen microestructuras más finas pero no se alcanzan las propiedades deseadas debido al aumento de la temperatura en el interior de la vasija que provoca grandes deformaciones del polvo, aumento del contenido de oxígeno y reducción del contenido de carbono. Las consecuencias son 1) la disminución de la densidad en verde por el endurecimiento del polvo y la formación de una capa de óxido de hierro en la superficie de las partículas de acero. 2) la disminución de la densidad y dureza de las piezas sinterizadas debido a la menor densidad en verde y a la reducción del contenido de carbono..

8.2 Conclusions.

In the present work a study of Iron matrix cermets has been performed. This investigation covers from the analysis of the influence of matrix composition on key parameters of the liquid phase sintering, such as the wettability or the liquid phase formation temperature, to the search for processing strategies to achieve fine and homogeneous microstructures. Thus, the work provides the basis for future developments in Fe matrix cermets and to evaluate the viability of these materials for use in the manufacture of cutting tools compared to other commercial materials.

The final conclusions from the results obtained are divided into four groups, which coincide with the proposed objectives:

- Effect of matrix composition on the microstructure and the final properties of the cermet.
- Sintering mechanisms of the cermets and microstructures formation which allow relating the composition and microstructure to the final properties of the material.
- Oxidation behavior of the high speed steel matrix cermet as sintered and heat treated. Comparison with commercial materials used in the manufacturing of cutting tools.
- Fine and homogeneous microstructure with good dispersion of ceramic particles.

Conclusions related to the influence of the matrix composition.

- The presence of alloying elements such as Cr and compounds such as Mo_2C and WC in the Fe matrix improves the wettability of the liquid phase on the substrate of TiCN decreasing the contact angle between the phases. The improving in the wettability is reflected in the high values of density and hardness achieved by the cermets with stainless steel and high speed steel as matrix, which have Cr and W, Mo and Cr, respectively in their composition.
- Increasing the carbon content decreases the solidus and liquidus temperature, and increases the temperature range between them, in the three systems studied. This favors the sinterability of the cermet and increases its density and hardness.
- Increasing the C content in the matrix decreases $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation temperature and increases the Curie temperature.
- The percentage of carbon in the matrix is the responsible of the changes in the composition of TiCN reinforcement during sintering. A lower variation in the composition of the reinforcement is obtained in cermets which contain 0.5% C. This C content in the matrix balances the activity of C in matrix and reinforcement.

- The C content also influences the fracture toughness of high speed steel cermet, being higher for higher C contents. That is, the hardness and toughness of these materials vary in the same direction. This behavior is attributed to the higher density and better distribution of the reinforcement particles in the microstructure.

Conclusions related to sintering mechanisms.

- During sintering of the stainless steels and high speed steel matrix cermets the TiCN particles are partially dissolved into the metallic matrix and later they reprecipitate. This dissolution-precipitation mechanism is responsible for the composition variation of TiCN particles, which greatly influences the properties of these materials.
- In the case of M2 matrix cermet liquid phase sintering has been identified as the main mechanism that allows the densification of the materials. Moreover, changes have been detected in the sintering mechanism with C content because the solidus and liquidus temperatures decrease by increasing C content. The consequences of increasing C content are: 1) more homogeneous microstructures with better reinforcement particles distribution in the steel matrix, 2) changes in the position of the carbides of the alloying elements, which precipitate around TiCN particles forming an interface, 3) presence of a rim formed by the solid solution (Ti, M) (C, N) around TiCN particles, 4) changes in the phases present at room temperature, with the appearance of martensite and retained austenite.
- The microstructure of cermets is reflected in their magnetic properties results. The highest value of magnetic saturation is reached for the cermet with the highest percentage of ferromagnetic phase, namely the cermet without C. While the largest coercive field value is reached in the cermets with C due to their homogeneous microstructure and good reinforcement particle dispersion.

Conclusions related to the heat treatment and oxidation behavior.

- The highest hardness increase is achieved when performing austenitizing at 1200 °C and double tempering at 560 °C. The heat treatment causes microstructural changes which are mainly reflected in the reduction of the amount of carbides with respect to the sintered state.
- The study of the oxidation behavior in the cermet as sintered and heat treated reveal higher oxidation resistance on the cermet as sintered.
- The high oxidation resistance of cermet M2/TiCN occurs through the formation of a protective layer of TiO_2 and TiFeO_3 .
- The lower oxidation resistance of the heat treated sample is due to the microstructural changes that occur during the heat treatment. The lower stability against oxidation is caused by the volatilization of W and Mo oxides, which hinder the formation of the protective layer.

- Comparing the oxidation behavior of the cermet (M2 +0.5% C)/TiCN with two commercial materials used in the manufacturing of cutting tools, a high speed steel and a cemented carbide the cermet shows a clear superiority. The commercial materials suffer catastrophic oxidation promoted by volatile oxides.

Conclusions related to the refining of the microstructure.

- The advantages on the processing of materials by Spark Plasma Sintering lie in the high heating and cooling rates which inhibit the coarsening of the microstructure, and a reduction on the sintering temperature due to the way in which the compacts are heated. However M2/TiCN cermet processing by this technique is not recommended because this fast technique does not allow the sintering mechanism achieved in the conventional sintering.
- By replacing the conventional mixing step in Turbula by mechanical milling a refined microstructure of the M2/TiCN cermet is achieved and also its hardness and density values are higher. The conditions used have been 200 rpm and 6 hours.
- Finer microstructures are achieved by increasing the milling rate over than 200 rpm or the milling time over 6 hours. However the hardness and the density of the sintered material decrease because of the increase in temperature inside the vessel which causes large deformation of the powder, together with the increment of oxygen content and the reduction of carbon content. The consequences are: 1) a decrease in green density due to the hardening of the powder and the formation of an iron oxide layer on the surface of steel, 2) a decrease of the density and hardness of the sintered parts probably due to the lower green density and the reduction of C content.



Capítulo 9

Líneas futuras

9.1 Líneas futuras.

Considerando los resultados alcanzados y conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral se propone continuar la investigación en base a las siguientes directrices:

- Optimización de la molienda mecánica.

Al realizar la etapa de mezcla mediante molienda mecánica se obtienen microestructuras finas y homogéneas, aunque las propiedades de las piezas sinterizadas a partir de estos polvos distan de las propiedades de las piezas obtenidas a partir de polvos de mezcla convencional. Una de las razones por las cuales se deterioran la dureza y densidad es la disminución del contenido de carbono y el aumento de oxígeno.

Se propone la realización de molienda mecánica añadiendo carbono a la composición de partida con el objeto de compensar la disminución de carbono observada en los polvos tras la molienda.

- Preparación de polvos por granulación.

Una vía para afinar la microestructura es partir de polvo de menor tamaño de partícula que el utilizado en este estudio. Esto tiene como desventaja la dificultad de prensar el polvo de pequeño tamaño de partícula, por lo que se requiere de la adecuada preparación del mismo.

Se propone estudiar la aplicación de técnicas de granulación utilizando ligantes poliméricos para adecuar la manipulación y prensado de los polvos.

- Estudio sistemático del ángulo de contacto.

En este estudio se ha demostrado la gran influencia de los elementos de aleación y contenido de carbono en la formación de fase líquida y en la mojabilidad sobre las partículas de refuerzo.

Se propone completar los resultados con el estudio de la influencia de los elementos de aleación en el ángulo de contacto entre matriz y refuerzo, mediante la variación de los porcentajes empleados de tales elementos.

- Evaluación de propiedades mecánicas a alta temperatura.

Un material utilizado en la fabricación de herramientas debe presentar buena resistencia al desgaste y elevada dureza y tenacidad, y además debe mantener esas propiedades al elevar la temperatura.

Se propone la evaluación de la resistencia al desgaste tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, así como el estudio de la evolución de los valores de tenacidad y dureza con el calentamiento.

- Ensayo de propiedades mecánicas del material tratado térmicamente.

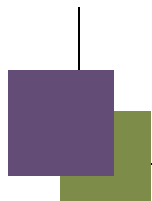
Tras la realización del tratamiento térmico se ha evaluado la dureza y el comportamiento a oxidación del cermet. Se cree necesario complementar ese estudio mediante la evaluación de otras propiedades, tales como la tenacidad a fractura y la resistencia

mecánica mediante ensayos de flexión en tres puntos. Estas propiedades se evaluarán tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas.

- Modificaciones en el refuerzo cerámico.

El porcentaje de TiCN utilizado en este trabajo se ha fijado en 50 % en volumen y no ha sido modificado en ningún caso.

Se propone el estudio con mayores porcentajes de TiCN así como la adición de otros carburos como el WC.



Anexo I

Ensayos de medida de ángulo de contacto

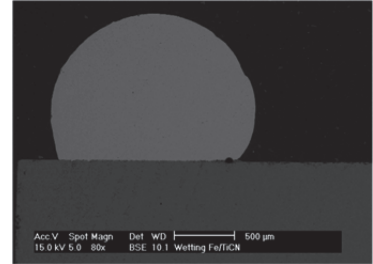
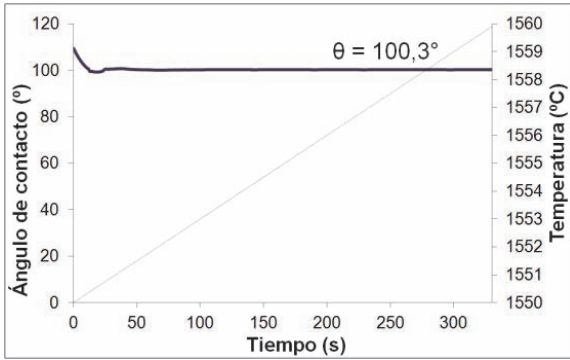
En este Anexo I se exponen los resultados de los ensayos de medida de ángulo de contacto a alta temperatura.

Para cada uno de los sistemas matriz/refuerzo estudiados se ha recogido la evolución de la forma de la gota de la muestra sobre el sustrato durante el ensayo, así como la imagen final del sistema.

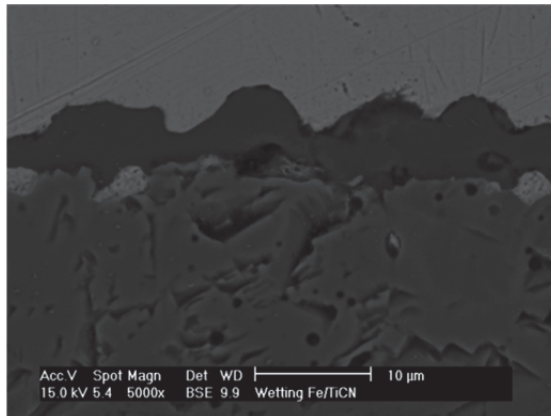
La evolución del ángulo de contacto entre la muestra metálica y el sustrato cerámico se ha representado en función de la temperatura y el tiempo del ensayo. (Se ha considerado $t = 0$ cuando la gota comienza a formarse)

Además, se muestra la imagen de la intercara formada entre ambas fases tras el ensayo y su composición.

Muestra: Fe/Sustrato: $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$

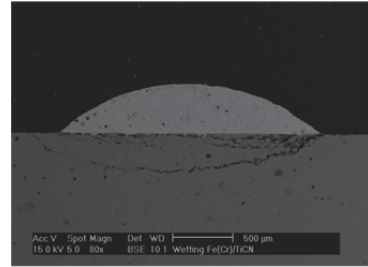
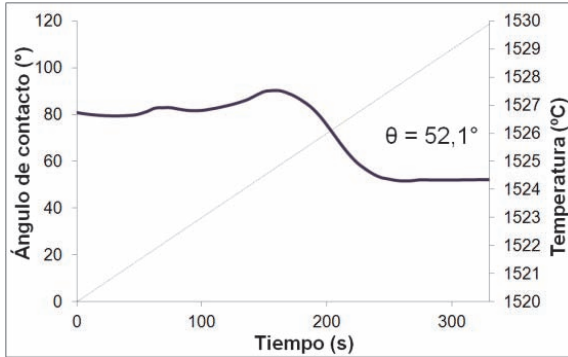


Intercara Fe/TiCN

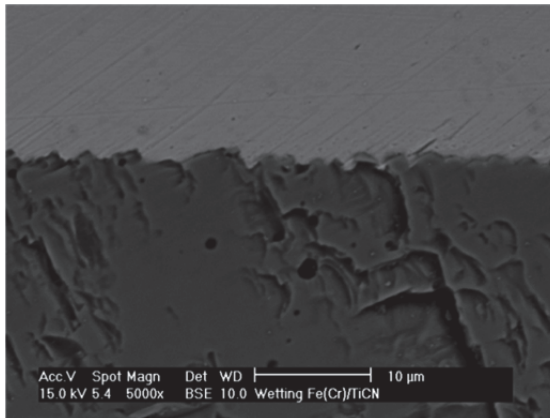


(% at.)	Fe	Ti	N	C
Muestra	88,2	1,1	4,6	6,1
Intercara	2,4	72,3	22,9	2,4
Sustrato	0,6	55,7	21,6	22,3

Muestra: Fe-16Cr (Acero inoxidable, 430)/Sustrato: $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$

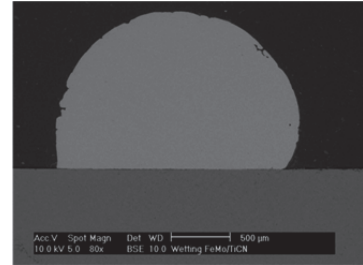
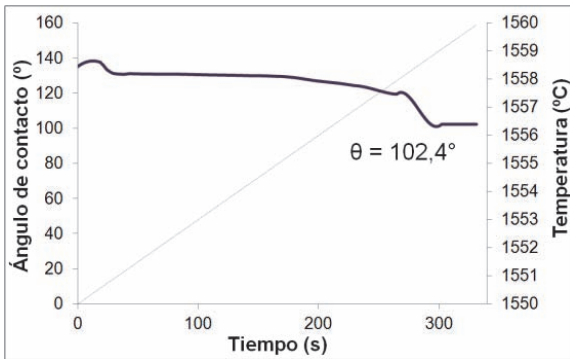


Intercara Fe-16Cr/TiCN

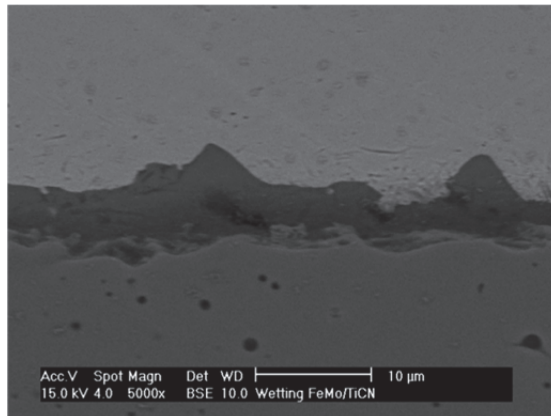


(% at.)	Fe	Cr	Ti	N	C
Muestra	48,5	12,5	0,8	15,6	22,6
Sustrato	1,0	0,7	55,7	21,6	22,3

Muestra: Fe-4,8Mo/Sustrato: TiC_{0,5}N_{0,5}

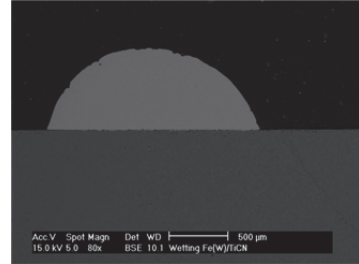
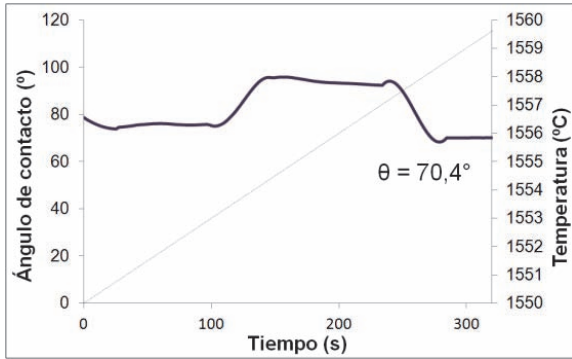


Intercara Fe-4,8Mo/TiCN

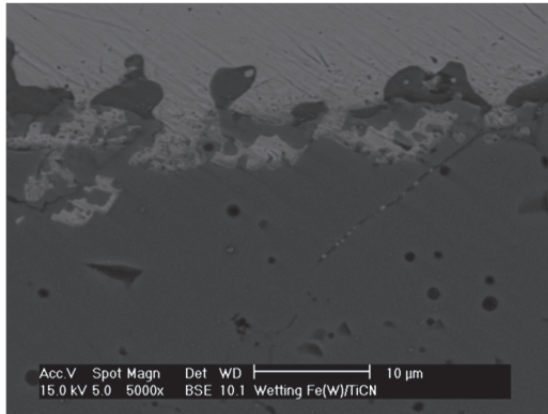


(% at.)	Fe	Mo	Ti	N	C
Muestra	69,1	2,3	2,7	9,7	15,2
Intercara	-	0,05	53,4	37,6	7,2
Sustrato	-	0,1	39,4	29,9	29,9

Muestra: Fe-6,2WC/Sustrato: $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$

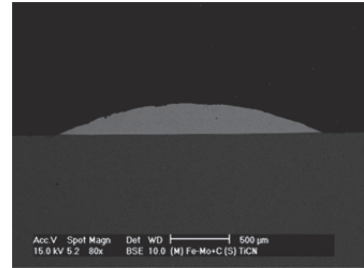
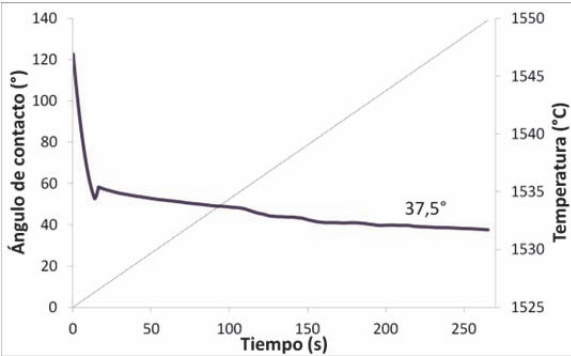


Intercara Fe-6,2WC/TiCN

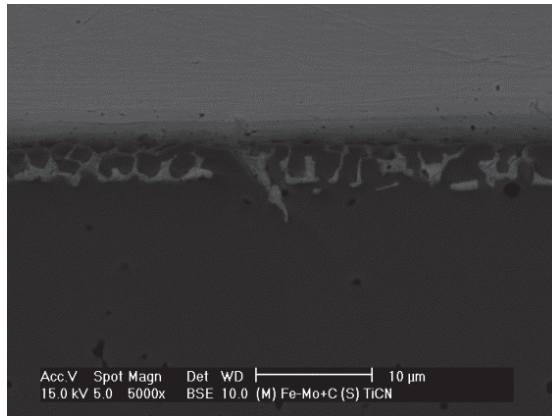


(% at.)	Fe	W	Ti	N	C
Muestra	85,5	3,3	1,4	2,5	7,3
Intercara (Zona clara)	1,9	0,3	67,1	27,2	3,5
Intercara (Zona oscura)	1,2	0,3	50,2	35,9	12,1
Sustrato	1,5	0,1	48,6	24,6	24,7

Muestra: Fe-4,8Mo₂C/Sustrato: TiC_{0,5}N_{0,5}

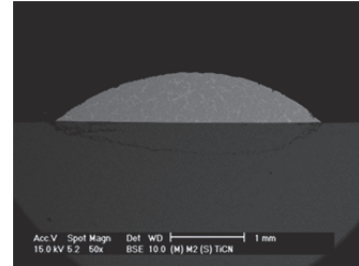
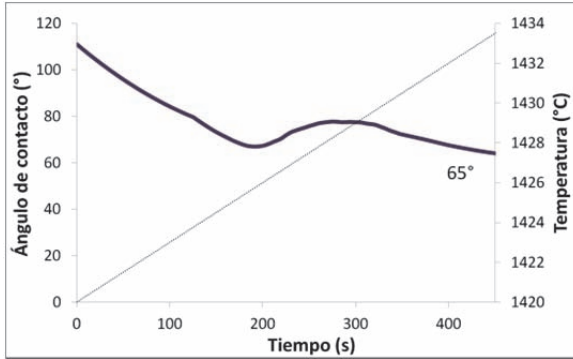


Intercara Fe-4,8Mo₂C/TiCN

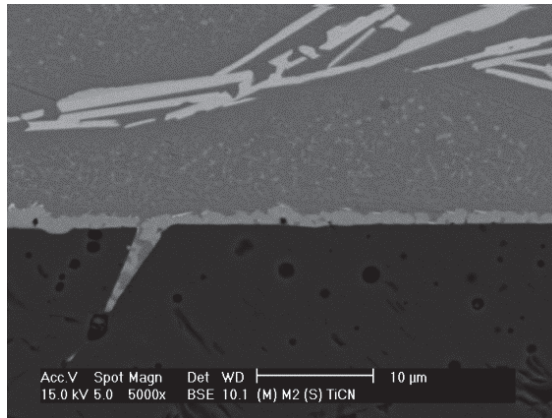


(% at.)	Fe	Mo	Ti	N	C
Muestra	80,2	2,4	1,1	5,4	10,9
Intercara (Zona oscura)	3,1	0,3	40,1	43,7	12,8
Intercara (Zona clara)	74,9	2,5	4,8	3,1	14,7
Sustrato	0,6	0,1	50,3	24,7	24,6

Muestra: Fe-6,2W4,8Mo4,1Cr (Acero rápido, M2)/Sustrato: TiC_{0,5}N_{0,5}

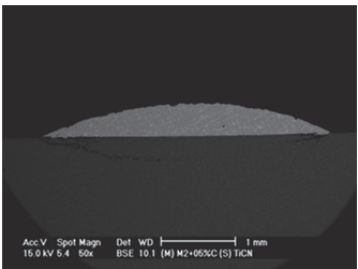
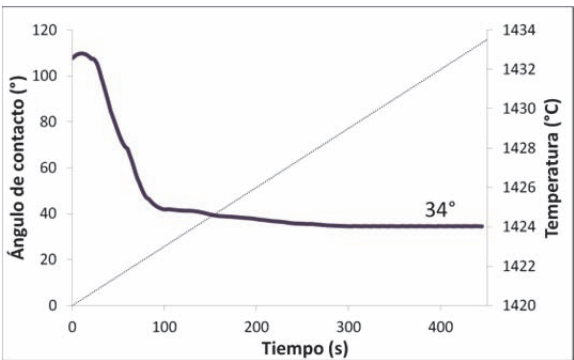


Intercara M2/TiCN

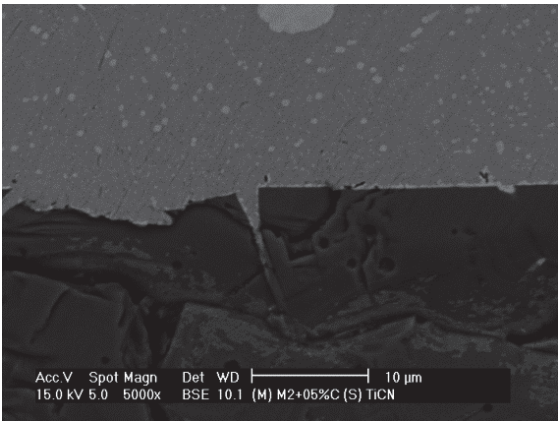


(% at.)	Fe	W	Mo	Cr	V	Ti	N	C
Intercara	2,1	8,8	6,4	1,9	17,1	31,3	8,4	24,0
Sustrato	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	52,5	25,8	20,5

Muestra: Acero rápido, M2+0,5 %C/Sustrato: $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$

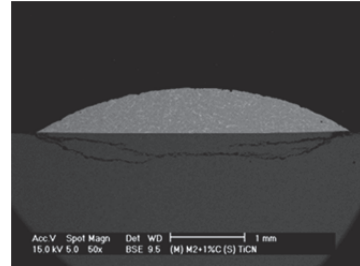
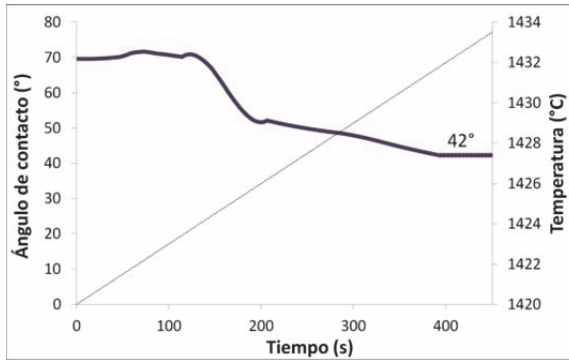


Intercara M2+0,5 %C/TiCN

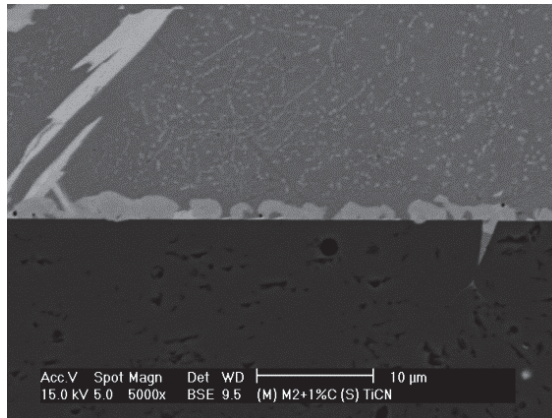


(% at.)	Fe	W	Mo	Cr	V	Ti	N	C
Sustrato	0,9	0,2	0,3	0,7	0,5	59,7	19,7	18,0

Muestra: Acero rápido, M2+1,0 %C/Sustrato: $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$

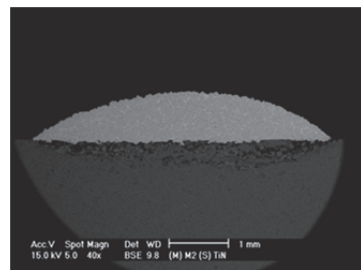
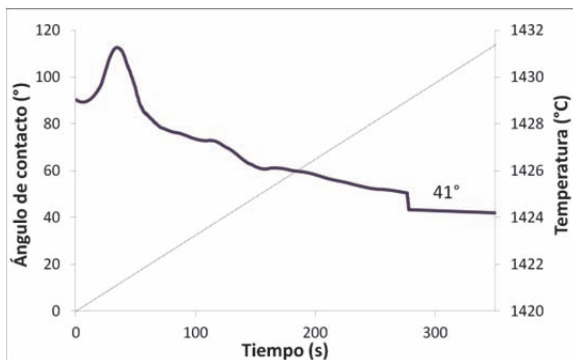


Intercara M2+1,0 %C/TiCN

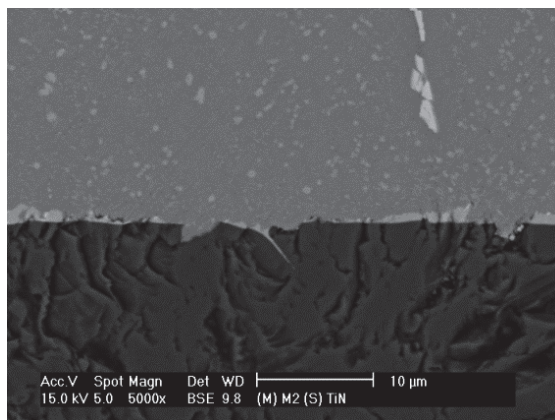


(% at.)	Fe	W	Mo	Cr	V	Ti	N	C
Intercara	3,1	11,9	9,3	3,4	26,8	3,0	7,6	34,9
Sustrato	0,9	0,3	0,2	0,9	0	59,8	18,5	19,4

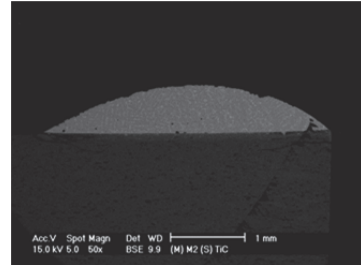
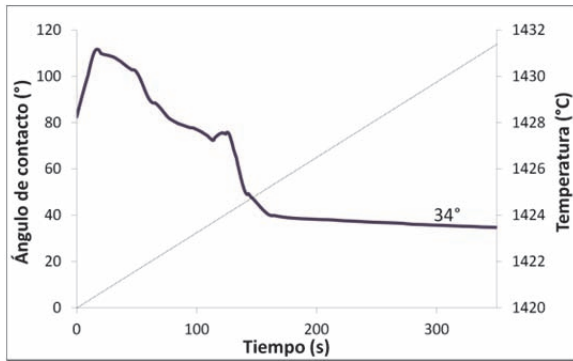
Muestra: Acero rápido, M2/Sustrato: TiN



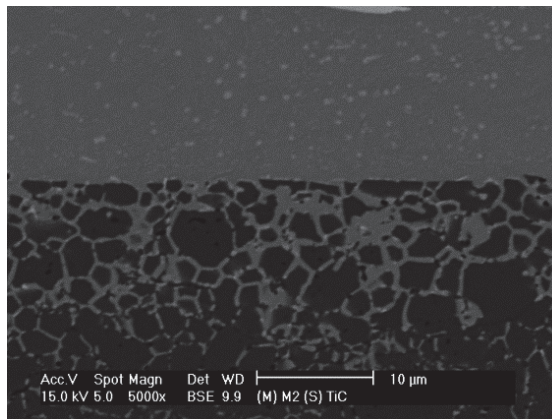
Intercara M2 /TiN



Muestra: **Acero rápido, M2/Sustrato: TiC**



Intercara M2 /TiC





Anexo II

El sistema $(430 + x \%C)/TiCN$

AII.1 El sistema acero inoxidable/TiCN.

En el capítulo 4 el sistema acero inoxidable/TiCN se presenta como un candidato competitivo en cuanto a los valores de densidad y dureza (Figura AII-1) los cuales están íntimamente relacionados con el contenido de carbono de la matriz de acero inoxidable.

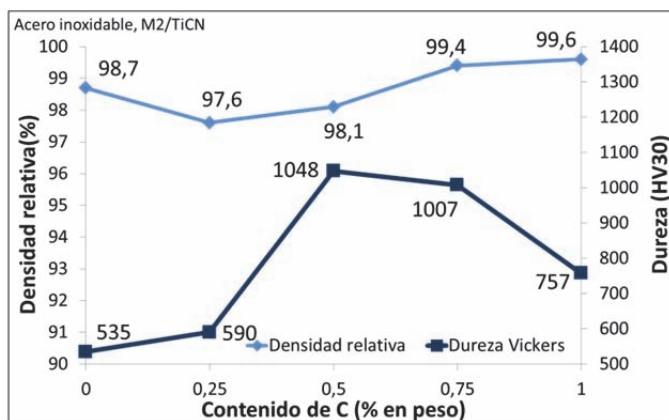


Figura AII-1. Densidad relativa y dureza del cermet acero inoxidable/TiCN con respecto al contenido de carbono.

Dada la influencia del contenido de C en estas dos propiedades y, como se ha visto en el capítulo 4, en el comportamiento térmico, en este anexo se muestra el diagrama de fases calculado por Thermocalc del sistema 430/TiCN en función del porcentaje de carbono, y los resultados se comparan con aquellos obtenidos en tras el Análisis Térmico Diferencial (DTA) del cermet.

En primer lugar se presenta el diagrama de fases del acero inoxidable 430 (Figura AII-2). Para la realización de los cálculos se ha utilizado la composición del acero Fe-16Cr y se ha representado en función del contenido de carbono. Al comparar este diagrama con el diagrama Fe-Cr-C encontrado en la literatura [1] se observa una concordancia que valida la utilización de los diagramas calculados utilizando la base de datos TCFE5 de Thermocalc para este tipo de materiales.

Para realizar el cálculo del diagrama del acero inoxidable con un 50% en volumen de TiCN se ha introducido el porcentaje de cada uno de los elementos en la mezcla, Fe, Cr, Ti, C y N, y se ha representado en función del porcentaje de C total presente en el sistema.

En la Figura AII-3 se muestra el diagrama de Thermocalc de acero inoxidable y TiCN (50% vol.) con respecto al contenido de C total. Los porcentajes de C añadidos para este estudio se señalan en líneas verticales.



respecto al porcentaje de carbono.



TiCN respecto al porcentaje de carbono.

Las fases estables que aparecen en el diagrama son: ferrita, austenita, sigma, TiCN y los carburos $M_{23}C_6$ and M_7C_3 . Es importante remarcar que el TiCN aparece como una fase estable en todas las regiones aunque en el cálculo del diagrama solo ha sido introducido el porcentaje de sus elementos.

Las fases formadas dependen del contenido de C y se resumen en la Tabla AII-1. (El software no calcula las regiones por debajo de 500 °C así que se asume que las fases formadas a temperatura ambiente son las mismas que a 500°C).

Tabla AII-1. Fases estables para cada porcentaje de C según el diagrama de Thermocalc.

430 TiCN	(430+0,25%C) TiCN	(430+0,5%C) TiCN	(430+0,75%C) TiCN	(430+1,0%C) TiCN
α , σ , TiCN, $M_{23}C_6$		α , TiCN, $M_{23}C_6$		α , TiCN, $M_{23}C_6$, M_7C_3

En todo el rango de porcentaje de C se forman las fases α , TiCN, $M_{23}C_6$. Para porcentajes bajos de C se forma, además, la fase σ , típica de aceros inoxidables, y en porcentajes altos de C se forma el carburo M_7C_3 .

Como ya ha sido comentado en el capítulo 4, en el diagrama de fases también se observa que la temperatura de liquidus y solidus disminuye al aumentar el contenido de C, además también aumenta el rango de temperaturas entre ellas. En la Figura AII-4 se han representado estas temperaturas para cada contenido de C.

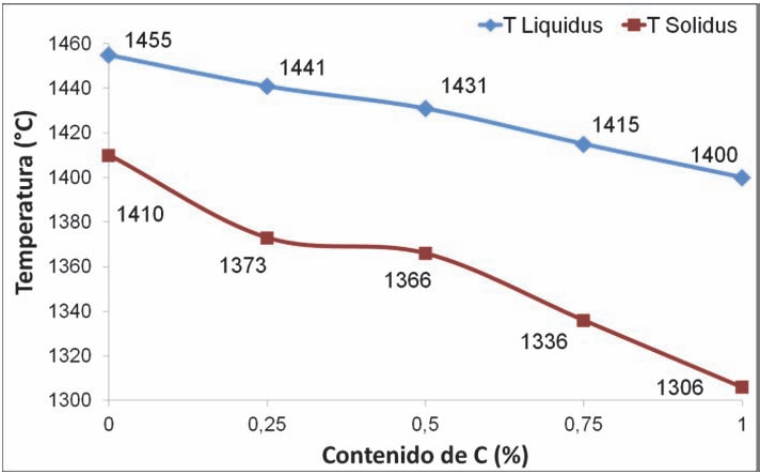


Figura AII-4. Temperatura de liquidus y temperatura de solidus para cada porcentaje de C en el cermet 430/TiCN en el diagrama de fases de Thermocalc.

Para validar los datos extraídos del diagrama de Thermocalc se estudia el sistema mediante análisis térmico diferencial (DTA) del cermet con diferente contenido de carbono y del acero sin la presencia del refuerzo. Los resultados se muestran en la Figura AII-5 y Figura AII-6.

En la Figura AII-5 se presentan las curvas de calentamiento del DTA. En la curva correspondiente al acero inoxidable se observa un único pico endotérmico a 1517 °C que corresponde con la temperatura de fusión del acero encontrada en la literatura y con la observada en el diagrama de Thermocalc del acero inoxidable (1506 °C) (Figura AII-2).

La curva correspondiente al cermet 430/TiCN sin C muestra la superposición de dos picos endotérmicos a una temperatura inferior a la de la correspondiente a la fusión del acero. Además al añadir C al cermet, en la curva de 430+0,25%C/TiCN, estos dos picos se muestran más definidos. La curva del cermet con 0,5%C es similar a la anterior aunque el pico de menor temperatura muestra un ensanchamiento que puede corresponder con el solapamiento de un tercer pico.

En las curvas correspondientes al cermet con los mayores porcentajes de C (0,75 %y 1,0 %) se observa los dos picos anteriores y la aparición de un tercer pico endotérmico a menor temperatura.

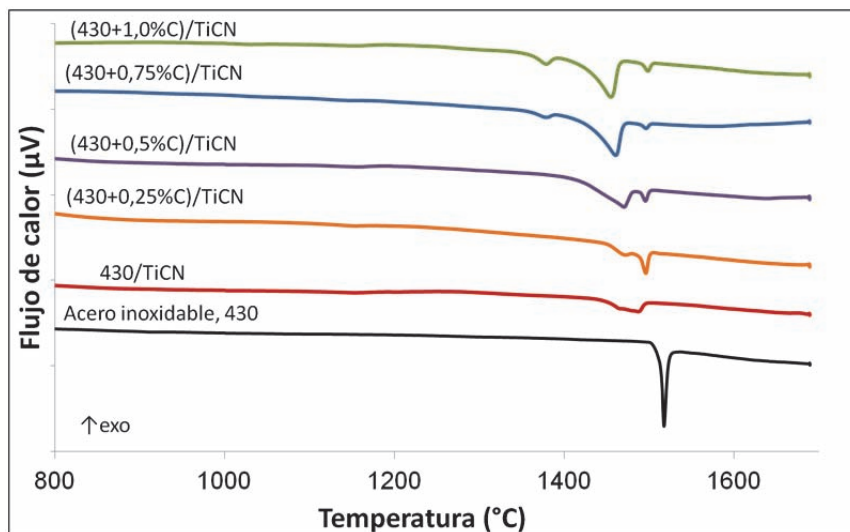


Figura AII-5. Curvas de calentamiento obtenidas en el Análisis Térmico Diferencial (DTA) del sistema (430+X%C)/TiCN con X = 0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1,0.

En la Figura AII-6 se observan las curvas correspondientes al enfriamiento del DTA en las que se observan picos exotérmicos. Al observar que los picos que aparecen en el enfriamiento se corresponden con aquellos del calentamiento se puede concluir que las transformaciones que ocurren en los seis materiales son reversibles. Las transformaciones reversibles que se pueden dar son: fusión, ebullición, descomposición y transformación de fase [2].

Comparando estos resultados con el diagrama de Thermocalc se puede afirmar que los picos que aparecen en el DTA corresponden con, en orden de menor a mayor temperatura: la temperatura de solidus, la temperatura de transformación de fase y la temperatura de liquidus.

La superposición de picos en las curvas de DTA se produce porque la diferencia entre estas temperaturas es pequeña y no pueden ser distinguidas durante el análisis térmico diferencial a la velocidad de calentamiento empleada. Como se ha visto en la Figura AII-4, al aumentar el porcentaje de C aumenta la diferencia de temperatura entre liquidus y solidus, por lo que al aumentar el porcentaje de C los picos aparecen más definidos en la curva del DTA.

A la vista de los resultados se confirma la validez de los diagramas de Thermocalc como herramienta para el estudio de estos materiales. Sin embargo, en el cálculo del diagrama el software no tiene en cuenta la variación de composición del refuerzo TiCN durante el calentamiento explicada en el capítulo 4, y, probablemente, es por esta razón por la que la curva de $(430+1\%C)/TiCN$ no coincide exactamente con las regiones que atraviesa esta composición en el diagrama.

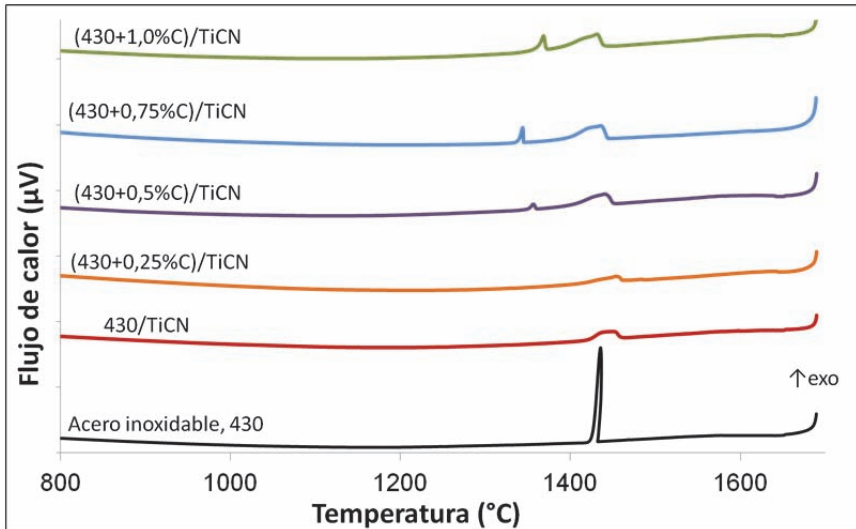


Figura AII-6. Curvas de enfriamiento obtenidas en el Análisis Térmico Diferencial (DTA) del sistema $(430+X\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ y $1,0$.

Finalmente se muestran las microestructuras tras la sinterización del cermet acero inoxidable/TiCN con diferente porcentaje de C en la Figura AII-7. Se observa la presencia de dos fases, matriz y refuerzo, en cada una de ellas siendo la diferencia principal la morfología y dispersión de las partículas de refuerzo.

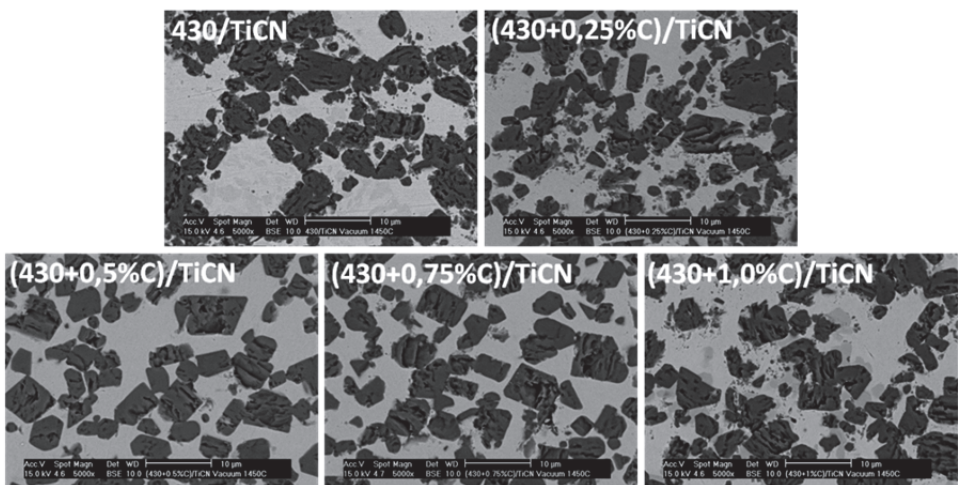


Figura AII-7. Microestructuras del cermet $(430+X\%C)/TiCN$ con $X = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ y $1,0$ tras la sinterización en vacío a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

AII.2 Conclusiones.

Al comparar los resultados obtenidos en el cálculo del diagrama de fases mediante el software Thermocalc con los datos obtenidos experimentalmente mediante análisis térmico diferencial, se ha confirmado la validez del programa Thermocalc y la base de datos TCFE5 como herramienta para el estudio de este tipo de materiales.

AII.3 Bibliografía.

1. G. A. Roberts, G.K., R. L. Kennedy, ed. *Tool Steels*. 5th ed. 1998, ASM International 63.
2. Speyer, R.F., ed. *Thermal analysis of materials*. Materials engineering. 1993, Marcel Dekker Inc.

PUBLICACIONES EN REVISTAS.

Autores: P. Alvaredo, E. Gordo, K. Vanmeensel, O. van der Biest.

Título: Microstructural development and mechanical properties of iron based cermets processed by pressureless and spark plasma sintering.

Revista: Materials Science and Engineering A.

Volumen: 538

Año: 2012

Páginas: 28-34

Autores: P. Alvaredo, S. A. Tsipas, E. Gordo

Título: Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN

Revista: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.

Volumen: XXX (Disponible online desde 18 Octubre de 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.10.007>)

Año: 2012

Páginas: XXX-XXX

PUBLICACIONES EN LIBROS DE CONGRESOS.

Autores: P. Alvaredo, S. Tsipas, E. Gordo

Título: Effect of carbon content on the PM processing and properties of FeCr-TiCN composites

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euro PM 2009

Lugar celebración: Copenhagen (Dinamarca)

Fecha: 12-14 Octubre 2009

PUBLICACION: Proceedings of the International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, EUOPM2009. Vol. I, páginas: 209-215 (ISBN: 978-1-899072-06-4)

Autores: P. Alvaredo, E. Gordo, S. Tsipas, E. M. Ruiz Navas

Título: Influence of matrix composition on the sinterability of iron-based cermets reinforced with TiCN

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: World PM 2010

Lugar celebración: Florencia (Italia)

Fecha: 10-14 Octubre 2010

PUBLICACION: Proceedings World PM2010: International Powder Metallurgy Congress & Exhibition (CD-Rom). Vol. III PM Tool Materials (ISBN: 978-1899072194)

Autores: P. Alvaredo, E. Gordo

Título: Microstructural analysis of an Iron-based cermet reinforced with TiCN

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: EuroPM 2011

Lugar celebración: Barcelona (España)

Fecha: 10-14 Octubre 2011

PUBLICACIÓN: Euro PM2011 CD Proceedings, Ed. EPMA, Vol. 1, p.157. (ISBN: 978-1-899072-23-1)

Autores: P. Alvaredo, C. Abajo, E. Gordo

Título: Oxidation behavior of an Fe matrix cermet reinforced with TiCN before and after heat treatments. Comparison with commercial materials for cutting tools.

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: EuroPM 2012

Lugar celebración: Basel (Suiza)

Fecha: 17-19 Septiembre 2012

PUBLICACIÓN: Proceedings EuroPM2012, Vol.2, p.89-94. 11: Hardmetals, Cermets + Ceramics. (ISBN: 978-1-1899072-31-1)

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.

Autores: P. Alvaredo, E. Gordo, K. Vanmeensel, O. Van der Biest

Título: Manufacturing of Fe-based MMC's by Spark Plasma Sintering (SPS)

Tipo de participación: Póster

Congreso: 17th Plansee Seminar

Lugar celebración: Reutte (Austria)

Fecha: 25-29 Mayo 2009

Volumen: 3

Páginas: GT-41

Autores: P. Alvaredo, S. Tsipas, E. Gordo

Título: Influencia del contenido de carbono en procesado y propiedades de un cermet matriz FeCr

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Congreso Nacional de PM

Lugar celebración: Valencia (España)

Fecha: 10-14 Junio 2010

Autores: P. Alvaredo, D. Mari, E. Gordo

Título: Study of phase transformations in a steel matrix composite by Mechanical Spectroscopy

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euromat 2011

Lugar celebración: Montpellier (Francia)

Fecha: 12-15 Septiembre 2011

Autores: P. Alvaredo, C. Abajo, E. Gordo

Título: Estudio de la Resistencia a oxidación de un cermet matriz hierro reforzado con TiCN. Comparación con materiales comerciales

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Congreso Nacional de PM

Lugar celebración: Sevilla (España)

Fecha: 20-23 Junio 2012

